THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Gérard DAVID
Ingénieur E. N. S. C. S.

PREMIÈRE THÈSE

Observation au moyen d'électrons de faible énergie de cristaux de graphite et de molybdénite

Application à l'étude de l'oxydation du graphite

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Thèses soutenues le 4 Juillet 1968 devant la Commission d'Examen

MM. S. GOLDSZTAUB		Président
R. WEISS J.-P. EBERHART Mme J. ESCARD	}	Examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Gérard DAVID
Ingénieur E. N. S. C. S.

PREMIÈRE THÈSE

Observation au moyen d'électrons de faible énergie de cristaux de graphite et de molybdénite

Application à l'étude de l'oxydation du graphite

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Thèses soutenues le 4 Juillet 1968 devant la Commission d'Examen

MM. S. GOLDSZTAUB	Président	
R. WEISS	Examinateurs	
J.-P. EBERHART		
Mme J. ESCARD		

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

♦

DOYEN : Professeur J. H. VIVIEN

DOYENS HONORAIRES : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT.

PROFESSEURS HONORAIRES : P. de BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHAUBAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, CH. EHRESMANN, M. FRECHET, Melle S. GILLET, A. NEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, CH. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE : R. WEIL

PROFESSEURS :

H.J. MARESQUELLE	(T)	Biologie végétale
A. ROUSSEL	(T)	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	(T)	Chimie générale
J. ROTHE	(T)	Physique du Globe
P. LACROUTE	(T)	Astronomie
J.H. VIVIEN	(T)	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	(T)	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	(T)	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	(T)	Mécanique des Fluides
J. BYE	(T)	Chimie Physique
R. LOMBARD	(T)	Chimie organique
Melle M. PEREY	(T)	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	(T)	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	(T)	Biologie générale
H. BENOIT	(T)	Physicochimie macromolécul.
P. CUER	(T)	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	(T)	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	(T.T.P.)	Physique du Globe
H. SAUCIER	(T.T.P.)	Minéralogie
R. ROHMER	(T)	Chimie minérale
Melle A. GAGNIEU	(T.T.P.)	Botanique
S. NIKITINE	(T.)	Physique générale
F. STUTINSKY	(T.)	Physiologie générale
B. WURTZ	(T.T.P.)	Chimie biologique
J. BRENET	(T)	Electrochimie
G. OURISSON	(T.T.P.)	Chimie
A. COCHE	(T.T.P.)	Physique nucléaire
R. CERF	(T)	Physique générale
J. FRENKEL	(T.T.P.)	Mathématiques
P. TAGLANG	(T)	Physique
J.P. LONCHAMP	(T.T.P.)	Physique
A. DELUZARCHE	(T.T.P.)	Chimie
J.B. DONNET	(T.T.P.)	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	(T.T.P.)	Physique
A. ROCHE	(T.T.P.)	Physique du Globe
L. HIRTH	(T)	Microbiologie
A. SIGOT	(P.S.C.)	Zoologie
J. COGNE	(T.T.P.)	Géologie
A. FUCHS	(T)	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	(T.T.P.)	Physique
P. MIALHE	(T.T.P.)	Physiologie animale
J.P. EBEL	(T)	Chimie biologique
J. PARROD	(T.T.P.)	Chimie
R. WEY	(T.T.P.)	Chimie
Mme D. MAGNAC	(T.T.P.)	Physique
M. DAUNE	(P.S.C.)	Physique
J.P. ADLOFF	(T.T.P.)	Chimie nucléaire
D. BERNARD	(T.T.P.)	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	(T.T.P.)	Mathématiques
E. DANIEL	(T)	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	(T)	Physique
J. GREMILLARD	(T.T.P.)	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	(T)	Mathématiques
G. REEB	(T)	Topologie
F. NORGUET	(T)	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	(T)	Psychophysiologie

PROFESSEURS (suite)

J. WUCHER	(P.S.C.)	Physique
Mme M. BRINI	(P.S.C.)	Chimie
G. PERNY	(P.S.C.)	Physique
R. BARO	(P.S.C.)	Physique
H. DURANTON	(P.S.C.)	Botanique
R. WEISS	(T.T.P.)	Chimie
P. FEDERLIN	(T.T.P.)	Chimie
J. LERAY	(P.S.C.)	Physique
J.P. SCHWING	(P.S.C.)	Chimie
M. SIESKIND	(P.S.C.)	Physique
G. MONSONEGO	(T)	Physique théorique
P. GABRIEL	(T.T.P.)	Mathématiques
C. WIPPLER	(T)	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	(T.T.P.)	Mathématiques
G. WEILL	(P.S.C.)	Physique
J.M. BLOCH	(T)	Chimie
A. CLAUSS	(P.S.C.)	Chimie
E. FOLLENIUS	(P.S.C.)	Zoologie
J. LUCAS	(P.S.C.)	Géologie
G. GLAESER	(T)	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	(P.S.C.)	Biologie animale
J.H. WEIL	(P.S.C.)	Chimie biologique
D. FOATA	(P.S.C.)	Mathématiques

PROFESSEURS ASSOCIES :

S.R. DE GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

MAITRES DE CONFERENCES :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Ch.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
M. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique mathématique
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE :

V. AVANISSIAN	Mathématiques

SECRETAIRE : G. SAINT-PE

A *Monsieur* S. GOLDSZTAUB

Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg,

Directeur du Laboratoire de Minéralogie et de Pétrographie de Strasbourg

Hommage de respectueuse reconnaissance.

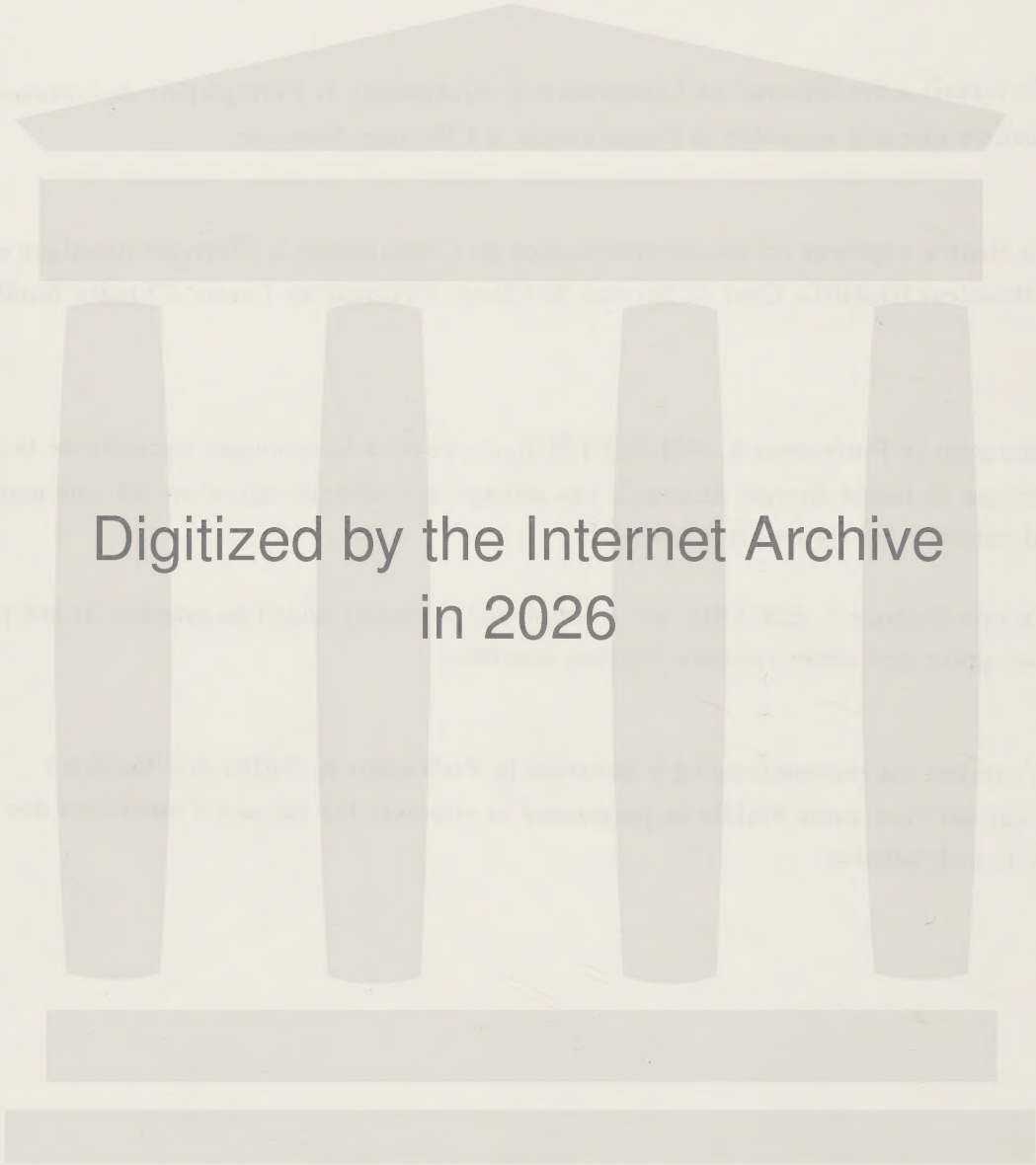
Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie de Strasbourg grâce à une bourse que m'a accordée le Commissariat à l'Energie Atomique.

Je tiens à exprimer ici ma reconnaissance au Commissariat à l'Energie Atomique en la personne de Monsieur HERING, Chef du Service de Chimie Physique au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Monsieur le Professeur S. GOLDSZTAUB m'a initié à la technique nouvelle de la diffraction des électrons de faible énergie et ne m'a pas ménagé ses conseils qui m'ont été très profitables. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude.

Je prie Madame J. ESCARD, qui a dirigé tout le travail relatif au graphite et aux pyrocarbones, d'accepter mes remerciements les plus sincères.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur R. WEISS et à Monsieur J. FISCHER qui ont bien voulu établir un programme et effectuer les calculs d'intensités des réflexions de la molybdénite.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552704_0024

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION 9

I. ETUDE DES DIAGRAMMES OBTENUS PAR DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS. CONTROLE DES INTENSITES DIFFRACTEES.

I.1 - Appareillage utilisé 11

I.1.1 - Principe des appareils à diffraction d'électrons de faible énergie 11
I.1.2 - Le vide 11
I.1.3 - Porte-cristal chauffant 11
I.1.4 - Analyse des gaz résiduels 13
I.1.5 - Mesure des intensités 13

I.2 - Description des cristaux de graphite 13

I.2.1 - Structure du graphite 13
I.2.2 - Les cristaux naturels 13
I.2.3 - Les pyrographites 13

I.3 - Etude des pyrographites 13

I.3.1 - Echantillons utilisés, clivage 13
I.3.2 - Figures de diffraction pour les électrons lents 17
I.3.3 - Observation des figures de diffraction données par le pyrographite 17
I.3.4 - Etude de l'intensité de la réflexion spéculaire, détermination du potentiel interne 17
I.3.5 - Etude des figures de diffraction obtenues sous diverses incidences 24

I.4 - Examen de cristaux de graphite naturel 26

I.4.1 - Echantillons utilisés, mode de clivage 26
I.4.2 - Observation du diagramme de diffraction 26
I.4.3 - Intensité de la réflexion (00) 26
I.4.4 - Symétrie des diagrammes 29

I.5 - Observation des macles du graphite par diffraction d'électrons lents 31

I.5.1 - Description des macles observées sur les cristaux de graphite 31
I.5.2 - Repérage du facettage sur les diagrammes d'électrons lents 31
I.5.3 - Observation de facettes sur le graphite 31
I.5.4 - Corrélation entre la topographie du cristal et l'observation des facettes 34
I.5.5 - Diagrammes de diffraction donnés par les facettes des individus maclés 34
I.5.6 - Conclusion 34

II. ETUDE DE L'OXYDATION DU GRAPHITE

II.1 - Introduction ____ 35

II.2 - Examen de cristaux de graphite oxydés à l'extérieur du diffracteur ____ 35

II.3 - Oxydation du graphite à l'intérieur du diffracteur ____ 36

II.3.1 - Plages choisies pour l'observation de l'oxydation ____ 36

II.3.2 - Conditions expérimentales ____ 36

II.3.3 - Oxydation et changement de symétrie ____ 37

II.4 - Interprétation de l'évolution de la symétrie ternaire au cours de l'oxydation ____ 41

III. ETUDE DE LA MOLYBDENITE PAR DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS. CONTROLE DES INTENSITES DIFFRACTEES.

III.1 - Introduction ____ 43

III.2 - Structure de la molybdénite. Clivage ____ 43

III.3 - Observation des diagrammes de diffraction ____ 43

III.4 - Etude des intensités diffractées ____ 45

III.4.1 - Positions géométriques et intensités des faisceaux diffractés ____ 46

III.4.2 - Facteur de diffusion atomique ____ 47

III.5 - Calcul des intensités diffractées par la molybdénite ____ 50

III.5.1 - Comparaison des intensités de la réflexion spéculaire pour la molybdénite et le graphite ____ 50

III.5.2 - Intensité des taches de diffraction (10) et (01) pour la molybdénite ____ 51

III.6 - Conclusion ____ 54

BIBLIOGRAPHIE ____ 57

INTRODUCTION

La diffraction des électrons de faible énergie par la surface des cristaux apporte des informations intéressantes sur la structure et les propriétés de ces surfaces.

Le but de ce travail était l'étude par cette méthode de l'oxydation superficielle du graphite. Différents auteurs (14-37) ont montré que l'oxydation du graphite se faisait préférentiellement par attaque des faces du prisme et de la pyramide, les faces basales (0001) semblant très peu réactives. Cette étude a pour but de montrer quels sont les effets de l'oxydation à très basse pression sur les faces (0001).

Avant d'entreprendre les recherches sur l'oxydation, il était nécessaire d'étudier le graphite lui-même. Des échantillons de différentes provenances ont été examinés : graphite de Ticonderoga et de Madagascar, ainsi que des produits artificiels, les pyrographites. C'est l'étude des pyrographites que nous exposerons en premier, en raison du caractère particulier des diagrammes de diffraction obtenus.

Afin de préciser certains résultats sur la symétrie des diagrammes de diffraction des cristaux de graphite, nous avons étudié la molybdénite qui présente une structure analogue, mais dont les cristaux sont de meilleure qualité. Les résultats qu'ils ont permis d'obtenir ont fait l'objet d'un essai d'interprétation des intensités diffractées.

Ce n'est qu'après ces recherches préliminaires qu'a pu être abordé le problème de l'oxydation du graphite.

♦

I - ETUDE DES DIAGRAMMES OBTENUS PAR DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS SUR LES FACES (0001) DES CRISTAUX DE GRAPHITE

I.1 - APPAREILLAGE UTILISE

I.1.1 - Principe des appareils à diffraction d'électrons de faible énergie

Dans une enceinte démontable en acier inoxydable où l'on réalise un ultra-vide de l'ordre de 10^{-9} torr, un canon envoie un faisceau d'électrons sur la surface du cristal.

Les électrons sont diffractés par les premières assises atomiques du cristal et renvoyés vers un système formé d'un écran et de deux grilles concentriques G_1 et G_2.

La dernière électrode du canon, le cristal et la grille G_1 se trouvent au même potentiel car elles sont réunies à la masse. Les électrons sortant du canon se propagent donc jusqu'au cristal et ensuite jusqu'à la grille G_1 dans un espace sans champ. Les électrons ayant traversé la grille G_1 sont filtrés par la grille G_2 portée à un potentiel voisin de celui de la cathode du canon.

Seuls les électrons élastiques, qui n'ont pas subi de perte d'énergie appréciable, traversent cette grille G_2. Ils sont postaccélérés par l'écran porté à un potentiel positif de 3.000 volts, ce qui leur permet d'exciter la fluorescence de cet écran.

Un système de bobines de Helmholtz placé à l'extérieur de l'appareil permet de compenser le champ magnétique parasite.

L'appareillage utilisé a été construit au Laboratoire de Minéralogie de Strasbourg (1,2).

I.1.2 - Le vide

Le vide est obtenu au moyen d'une pompe ionique au titane de 250 litres/ seconde. Cette pompe est amorcée au moyen de deux pompes à adsorption.

Après un étuvage de l'appareil vers 300 °C pendant 24 heures, on peut obtenir des vides de quelques 10^{-10} torr.

Le vide est mesuré au moyen d'une jauge Bayard-Alpert.

I.1.3 - Porte-cristal chauffant

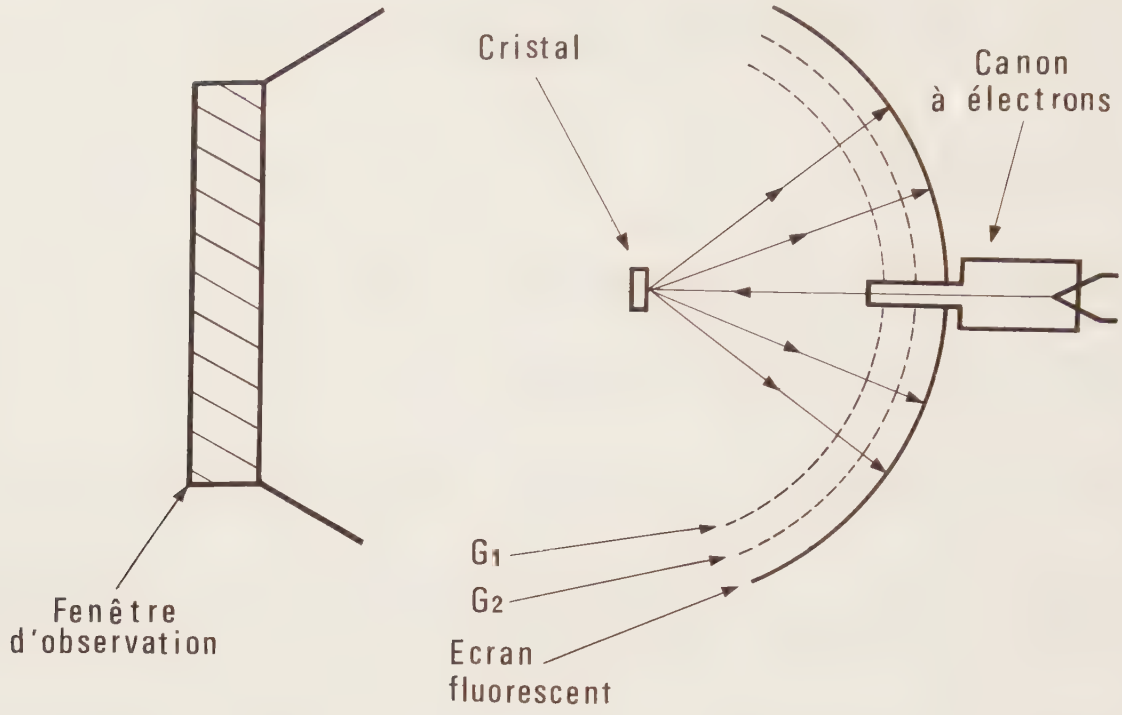
Deux dispositifs de chauffage peuvent être utilisés :

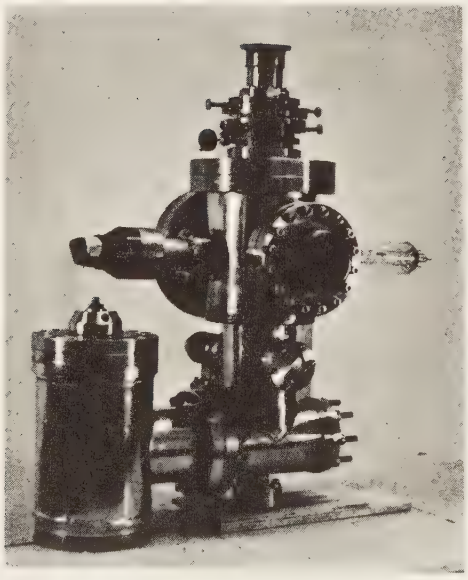
1°) Un chauffage par bombardement électronique qui permet d'obtenir des températures élevées sans employer des intensités élevées, mais qui risque de contaminer l'échantillon. Cette contamination a été considérablement réduite après élimination dans le voisinage du cristal de toute pièce en acier inoxydable. Le porte-cristal a été construit en molybdène.

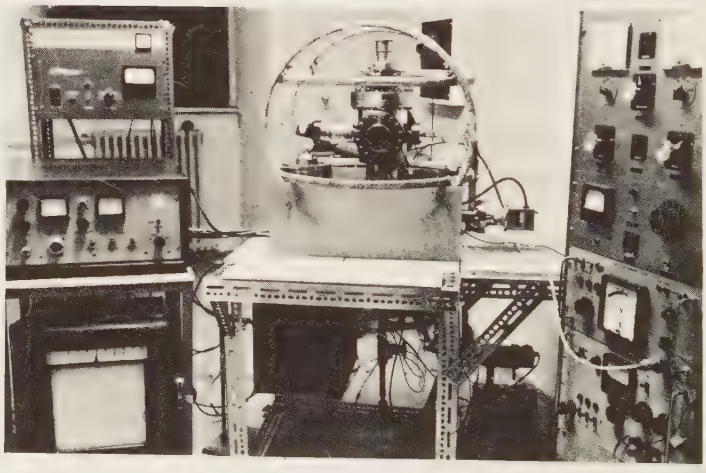
2°) Chauffage par effet Joule.

On peut l'effectuer en faisant passer une intensité de courant suffisante à travers un ruban de tantale qui sert de support au cristal.

DIFFRACTEUR A ELECTRONS LENTS







I.1.4 - Analyse des gaz résiduels

Les contaminations des surfaces par les gaz étant fréquentes, même dans les vides poussés, il importe de connaître la composition de l'atmosphère résiduelle. A cet effet, on a installé sur le diffractographe un spectrographe de masses à quadrupole électrique. Cet appareil présente l'avantage de ne comporter aucun champ magnétique et de ne pas perturber par conséquent les diagrammes de diffraction.

Il a les caractéristiques suivantes :

Domaine de masses de 2 à 100.

Pouvoir de résolution : $\frac{M}{\Delta M} = 100$

Domaine de pression : 5.10^{-4} à 10^{-12} mm Hg.

Limite de détection : Pression partielle de 10^{-12} mm Hg.

I.1.5 - Mesure des intensités

Les intensités des taches de diffraction sont mesurées photométriquement à l'aide d'un photomètre «Photoresearch». Associé à un enregistreur «Graphispot», il permet de tracer les courbes d'intensité en fonction du temps. Un moteur synchrone permet d'autre part de faire varier la tension d'accélération des électrons de façon linéaire en fonction du temps. On peut ainsi obtenir des courbes donnant l'intensité des taches de diffraction en fonction de la tension d'accélération des électrons.

I.2 - DESCRIPTION DES CRISTAUX DE GRAPHITE

I.2.1 - Structure du graphite

Le graphite appartient à la classe de symétrie hexagonale holoèdre $6/m\,m\,m$.

Son groupe spatial est $P\,6_3/m\,m\,c$; il était désigné antérieurement par $C\,6/m\,m\,c$, ce qui ne met pas en évidence la nature hélicoïdale de l'axe sénaire.

Les atomes occupent deux positions différentes b et c :

b $\quad 0\ 0\ \frac{1}{4}$ et $\quad 0\ 0\ \frac{3}{4}$

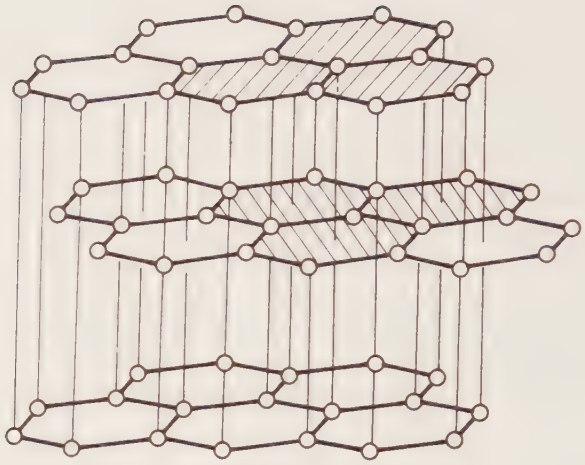
c $\quad \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}$ et $\quad \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{4}$

Les paramètres de la maille cristalline sont :

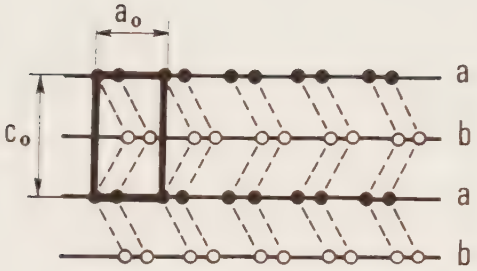
$a_o = 2{,}461\ \mathring{A}$ $\qquad c_o = 6{,}708\ \mathring{A}$

Cette structure peut être définie comme formée de couches d'atomes de carbone placés aux sommets d'hexagones non centrés. Ces couches sont empilées de façon que le décalage d'une couche à la suivante soit alternativement de $+\vec{\delta}$ et $-\vec{\delta}$ si $\vec{\delta} = \frac{1}{3}(\vec{a}_o - \vec{b}_o)$: les atomes des couches de même parité se projettent exactement les uns sur les autres; la moitié seulement des atomes d'une couche paire se projettent sur les atomes d'une couche impaire, l'autre moitié se projetant au centre des hexagones des couches impaires.

Chaque couche atomique prise séparément a une symétrie hexagonale, l'ensemble de deux couches voisines ne présentant plus qu'une symétrie ternaire.



(1)



(2)

(3)

STRUCTURE DU GRAPHITE

(1) Graphite hexagonal.

(2) Réseau et maille projetés suivant (0110).

(3) Réseau et maille projetés suivant (0001).

Il y a deux arrangements possibles pour l'ensemble formé de la succession de deux couches; on peut avoir une couche paire en surface suivie d'une couche impaire, ou bien une couche impaire suivie d'une couche paire.

Pour trois plans successifs 1, 2, 3, les ensembles 1,2 et 2,3 peuvent se déduire par une opération 6_3 ou par un plan de symétrie translatoire, normal aux couches. On désignera par $\triangle$ et $\triangledown$ ces deux types d'ensembles présentant tous deux une symétrie ternaire. Ils sont représentés sur la figure page 16.

I.2.2 - Les cristaux naturels de graphite

On trouve le graphite à l'état naturel dans différentes régions. Il provient la plupart du temps de gisements sédimentaires où le carbone a été transformé en graphite par métamorphisme.

Les meilleurs cristaux ont été trouvés dans les marbres de FRANKLIN (New-Jersey, U.S.A.), à PARGAS (Finlande), à TICONDEROGA (New-York, U.S.A.) et à MADAGASCAR.

En général, les cristaux se présentent sous la forme de lamelles plates où seules sont développées les faces (0001). Dans des cas rares (3), on a pu observer des faces (h o $\bar{h}$ 1) et (h, h, $\overline{2}$h, 1).

Nous avons utilisé des cristaux de graphite de Madagascar, dont certains présentaient une surface de l'ordre de 1 cm^2 et une épaisseur de quelques dixièmes de millimètres.

I.2.3 - Les pyrographites (4)

- Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones :

Ils sont obtenus par pyrolyse de vapeurs d'hydrocarbures au contact d'une paroi chaude à une température supérieure à 2.000 °C. Ils sont constitués par des cristallites de graphite, orientés plus ou moins parallèlement au support. Leur examen micrographique révèle une texture en cônes caractéristique.

- Transformation des pyrocarbones en pyrographites :

Un échantillon de pyrocarbone recuit à une température voisine de 3.000 °C ne présente plus la structure en cônes, et le diagramme de rayons X donne des taches discrètes (hkl) à la place des raies de Debye-Scherrer.

L'action simultanée de la température et d'une contrainte mécanique provoque le fluage et la recristallisation du carbone pyrolytique, donnant lieu à la formation du «pyrographite» dont les propriétés tendent à se rapprocher de celles du monocristal de graphite (5). Le passage du pyrocarbone au pyrographite peut être décelé par l'étude aux rayons X. En effet, le paramètre cristallin passe de la valeur 6,86 Å qui correspond à la structure turbostratique du carbone, à une valeur voisine de celle du graphite naturel, soit 6,71 Å. Cette évolution correspond à la graphitation progressive de l'échantillon. En même temps, les raies de Debye-Scherrer du diagramme se résolvent en taches de diffraction (6), les axes c des éléments mosaïques tendent à s'orienter parallèlement, ne s'écartant plus que de quelques degrés de la direction normale au plan de dépôt.

Les températures utilisées sont comprises entre 2.800 et 3.500 °C, les pressions entre 300 et 1.000 kg/ cm^2.

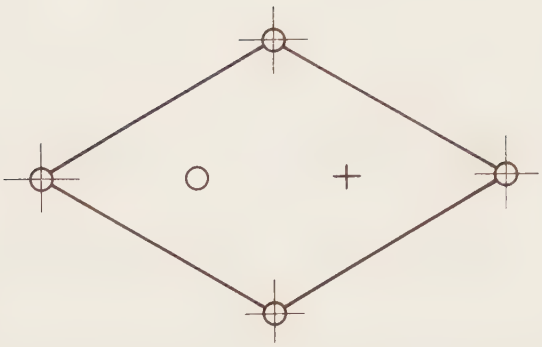
Le pyrocarbone dur, noir, qui ne se clive pas facilement, devient moins dur, gris argenté et se clive plus aisément lorsqu'il est transformé en pyrographite.

I.3 - ETUDE DES PYROGRAPHITES (7, 8)

I.3.1 - Echantillons utilisés - Clivage

Les échantillons utilisés ont été préparés par la Société «Le Carbone-Lorraine». Ils se présentent sous la forme de pastilles compactes pouvant se découper à la scie. Ce sont des pyrographites obtenus par compression de pyrocarbones dans une matrice de graphite chauffée vers 3.000 °C.

MAILLE ELEMENTAIRE DU GRAPHITE



Position des atomes

GROUPE SPATIAL

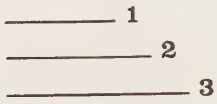
$P6_3/m\,m\,c$

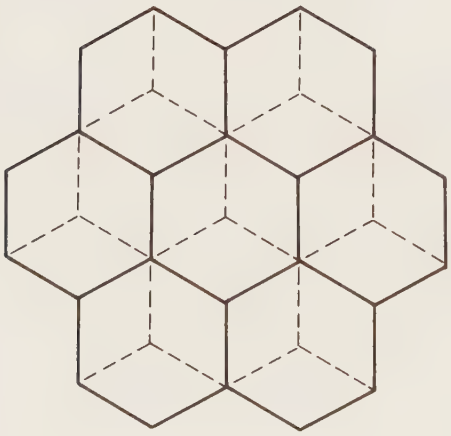
Positions :

b $0\ 0\ \frac{1}{4}$ $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}$

c $0\ 0\ \frac{3}{4}$ $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{4}$

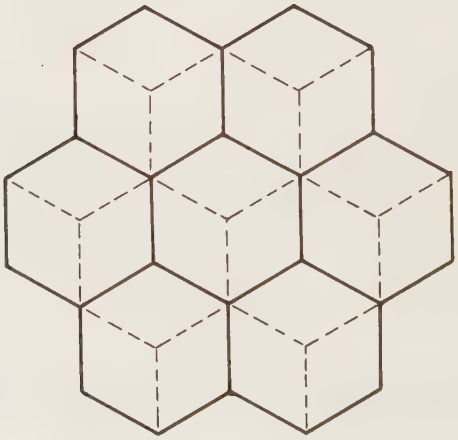
ENSEMBLES △ ET ▽ DE DEUX PLANS SUCCESSIFS





Ensemble 1 2

△



Ensemble 2 3

▽

Le clivage s'amorce avec une lame de rasoir et sépare deux surfaces planes, à éclat métallique, sur toute la largeur de la pastille. Ce clivage est effectué juste avant l'introduction de l'échantillon dans le diffracteur.

1.3.2 - Figures de diffraction pour les électrons lents

Les figures de diffraction peuvent s'interpréter comme dans le cas des rayons X par l'intersection de l'espace réciproque du cristal avec la sphère d'EWALD. Celle-ci est matérialisée ici par l'écran fluorescent, puisque le cristal est placé en son centre.

Dans le cas des électrons lents, la pénétration dans la profondeur du cristal est faible et peut être inférieure à la dimension d'une maille cristalline. Il en résulte que la matière touchée par les électrons ne présente une structure périodique que dans deux dimensions. On n'aura donc à considérer comme réseau primitif qu'un réseau à deux dimensions. Cependant, il peut y avoir plusieurs plans structuraux atomiques superposés, de sorte que ce réseau à deux dimensions se trouve dans un espace à trois dimensions. Le réseau réciproque correspondant à un tel réseau est constitué par des fibres passant par les nœuds du réseau réciproque bidimensionnel et normales à son plan. La répartition de la matière fictive sur ces fibres dépend de l'épaisseur de la matière diffractante, mais, quelle que soit la longueur d'onde utilisée, l'intersection de l'une de ces fibres avec la sphère d'Ewald correspond à un faisceau diffracté.

Dans le cas du réseau à trois dimensions, la matière réciproque est concentrée autour des points de ces fibres qui correspondent aux nœuds du réseau réciproque tridimensionnel.

1.3.3 - Observation des figures de diffraction données par le pyrographite

Sous incidence normale du faisceau électronique, on observe des anneaux de diffraction concentriques (fig. 1). En faisant tourner la préparation par rapport au faisceau incident, on voit apparaître la réflexion spéculaire (réflexion 00), ainsi que de nouvelles lignes de diffraction (fig. 2, 3, 4). On a pu identifier les réflexions (10), (11), (20), (21) et (30).

La possibilité d'observer des anneaux par diffraction des électrons lents est due au fait que le faisceau incident intéresse un grand nombre de cristallites dont les axes c sont pratiquement parallèles, mais dont l'orientation autour de cet axe est quelconque. L'intérêt de cette observation réside dans le fait que le pyrographite recuit sous pression fournit ainsi le premier exemple de cas où la diffraction des électrons de faible énergie peut apporter des renseignements sur la structure d'échantillons polycristallins.

L'intensité de ces anneaux est uniforme sous incidence normale. Une modulation de l'intensité de ces lignes apparaît lorsqu'on incline la préparation ou lorsqu'on fait varier la tension d'accélération des électrons.

L'observation d'anneaux de diffraction d'intensité uniforme sous incidence normale confirme un résultat obtenu par diffraction d'électrons rapides : l'échantillon de pyrographite utilisé est constitué par de petits cristallites orientés de façon que leur axe $\vec{c}$ soit presque parallèle à une direction donnée, qui constitue un axe de fibre. Etant donné la section importante du faisceau d'électrons lents, ces anneaux sont continus, tandis que, dans le cas des électrons rapides, on utilise des faisceaux fins, le nombre de cristallites touchés par les électrons est alors plus faible et les anneaux sont composés de taches discrètes.

1.3.4 - Etude de l'intensité de la réflexion spéculaire. Détermination du potentiel interne.

a) Enregistrements de l'intensité de la réflexion spéculaire :

Lorsque l'on fixe le cristal sous incidence non normale, on peut observer la réflexion spéculaire, symétrique du faisceau électronique incident par rapport à la normale à la surface du cristal. La position de cette réflexion est indépendante de la tension d'accélération V des électrons. Nous avons mesuré au moyen d'un photomètre les variations de l'intensité de cette réflexion en fonction de V pour des angles d'incidence échelonnés de 3° en 3° entre 6° et 27°. Ces enregistrements montrent des maxima que l'on identifiera à des pics de Bragg déplacés du fait de l'existence du potentiel interne du cristal.

PYROGRAPHITE - Diagrammes obtenus avec des électrons de 160 volts pour des incidences variables.

Fig. 1 = 0° - Fig. 2 = 15° - Fig. 3 = 30° - Fig. 4 = 45°
Anneaux 10 et 11.

Figure 1

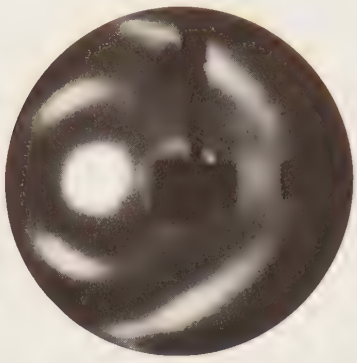


Figure 2

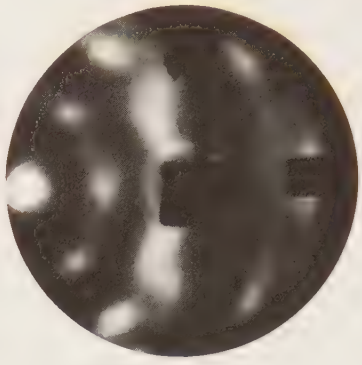


Figure 3

Figure 4

Nous essaierons donc de préciser la notion de potentiel interne ainsi que la notion de maxima de Bragg pour les électrons lents.

b) Le potentiel interne :

On peut représenter le potentiel électrique $\varphi(x, y, z)$ à l'intérieur du cristal par un développement en série de Fourier en fonction des amplitudes Φ_{hkl} de faisceaux diffractés

$$\varphi(x, y, z) = \frac{1}{\Omega} \sum_{hkl}^{+\infty} \Phi_{hkl} \exp \{ -2\pi i (hx + ky + lz) \}$$

Ω est le volume de la maille.

$\varphi_M = \frac{\Phi_{000}}{\Omega}$ est par définition le potentiel interne moyen du cristal. La sommation sur le volume de la maille des autres termes donne une valeur moyenne nulle.

Cette valeur du potentiel interne moyen est positive et on a pu la mettre en évidence dans la diffraction des électrons rapides. Lorsque des électrons accélérés avec le potentiel V entrent dans le cristal, ils subissent une accélération due au potentiel interne. On peut considérer qu'il y a une réfraction sur la surface du cristal.

Les longueurs d'onde étant inversement proportionnelles à $\sqrt{V}$ dans le vide et $\sqrt{V + \varphi_M}$ dans le cristal, on trouve un indice de réfraction $\mu = \sqrt{\frac{V + \varphi_M}{V}}$.

Cette réfraction peut être observée notamment sur les diagrammes obtenus par réflexion où les faisceaux diffractés peuvent être déplacés de plusieurs millimètres.

Le potentiel interne des cristaux diffère d'environ 10 à 15 volts du potentiel du vide environnant.

Si les effets sont difficilement mesurables pour les électrons rapides pour lesquels $V \gg \varphi_M$, on comprend qu'ils puissent devenir importants lorsque les énergies des électrons incidents prennent des valeurs de l'ordre d'une centaine de volts. C'est le cas pour la diffraction des électrons de faible énergie. Nous pouvons donc prévoir que ces effets seront mesurables, mais il reste à savoir si le potentiel interne moyen aura une signification.

La pénétration des électrons lents dans la matière est très faible (de l'ordre de quelques couches atomiques seulement); il est vraisemblable que la valeur du potentiel moyen dans la région traversée voisine de la surface soit différente du potentiel interne moyen du cristal entier.

Nous allons vois comment on peut mesurer les effets du potentiel interne en étudiant la réflexion spéculaire dans le cas du graphite.

c) Calcul des maxima d'intensité pour la réflexion spéculaire sur les plans (0001) :

Le faisceau d'électrons incidents rencontre la face (0001) du graphite en faisant l'angle θ avec la normale.

Contrairement à ce qui se passe pour les électrons rapides, en raison de la configuration du réseau réciproque, la réflexion symétrique du faisceau incident par rapport à cette normale existe quelle que soit la longueur d'onde des électrons dans le domaine d'énergie exploré.

La longueur d'onde λ associée aux électrons accélérés par une tension V est donnée par la formule $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\,emV}}$ que nous utiliserons sous la forme $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$ Å.

Le cristal de graphite est constitué par un empilement de plans structuraux équidistants de $d = 3{,}35$ Å. Considérons qu'un certain nombre de ces plans structuraux à partir de la surface jouent le rôle de plans réflecteurs, et calculons les conditions pour que les ondes réfléchies par les différents plans soient en accord de phase à l'infini si on admet qu'un potentiel interne φ existe à l'intérieur du cristal.

Les longueurs d'onde λ dans le vide et λ' dans le cristal seront différentes et il y aura une réfraction à la surface.

On voit sur la figure page 20 que tous les plans structuraux diffracteront en phase lorsque

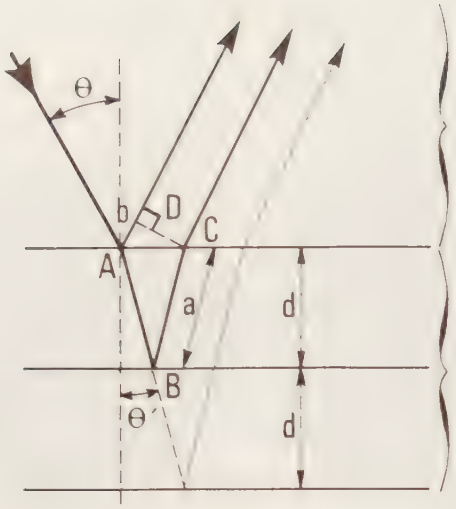
$$(AB) + (BC) - (AD) = \frac{2a}{\lambda'} - \frac{b}{\lambda} = n$$

c'est-à-dire lorsque la différence de marche entre les deux premiers plans structuraux est égale à un nombre entier de longueurs d'onde.

Il est important de remarquer que le calcul donnant les valeurs des longueurs d'onde pour lesquelles il y a accord de phase pour la réflexion 00 ne fait pas intervenir le nombre de plans jouant un rôle dans la diffraction ni leur importance, il affirme seulement que dans l'hypothèse de plans réflecteurs équidistants d'un milieu où règne un potentiel interne φ, on devrait observer pour les intensités de la réflexion spéculaire des maxima aux valeurs de V indiquées.

- Réflexions de Bragg pour un réseau à 3 dimensions.

Dans le cas des électrons rapides, la relation de Bragg $n\lambda = 2c \cos\theta$ donne les conditions pour lesquelles on peut observer une réflexion; c représente ici la périodicité du réseau perpendiculairement aux plans réflecteurs.



Vide $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$

Cristal $\lambda' = \sqrt{\frac{150}{V+\varphi}}$

$$\frac{\sin\theta}{\sin\theta'} = \frac{\lambda}{\lambda'} = \sqrt{\frac{V+\varphi}{V}}$$

Différence de marche $\Delta = \frac{2a}{\lambda'} - \frac{b}{\lambda}$

$$\frac{2a}{\lambda'} = \frac{1}{\lambda'}\,\frac{2d}{\cos\theta'}$$

$$\frac{b}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}\,2d\,\mathrm{tg}\,\theta'\,\sin\theta = \frac{1}{\lambda'}\,2d\,\mathrm{tg}\,\theta'\,\sin\theta'$$

$$\Delta = \frac{2d}{\lambda'\cos\theta'}\,(1-\sin^2\theta') = \frac{2d\cos\theta'}{\lambda'}$$

$$\frac{1}{\lambda'} = \sqrt{\frac{V+\varphi}{150}}$$

$$\cos\theta' = \sqrt{1-\frac{V\sin^2\theta}{V+\varphi}}$$

$$\Delta = 2d\sqrt{\frac{V+\varphi}{150}}\ \sqrt{1-\frac{V\sin^2\theta}{V+\varphi}} = 2d\sqrt{\frac{V\cos^2\theta+\varphi}{150}}$$

Δ = n entier entraîne $\quad 2d\sqrt{\frac{V\cos^2\theta+\varphi}{150}} = n$

soit

$$\boxed{V = \frac{150\,n^2}{4\,d^2\cos^2\theta} - \frac{\varphi}{\cos^2\theta}} \qquad (1)$$

En prenant $V = \frac{150}{\lambda^2}$ cette relation s'écrit aussi :

$$\boxed{n\lambda = \frac{2d\cos\theta}{\sqrt{1-\frac{4d^2\varphi}{150\,n^2}}}} \qquad (2)$$

Si l'on exprime λ en fonction de V et si l'on fait intervenir un potentiel interne moyen φ_M, la relation de Bragg s'écrit comme la formule (1), mais d est remplacé par c :

$$V = \frac{150\ n^2}{4\,c^2 \cos^2\theta} - \frac{\varphi_M}{\cos^2\theta}$$

Dans le cas du graphite, $c = 2d$; les maxima de l'intensité que nous nous proposons de retrouver pour un angle d'incidence θ, correspondent donc à des réflexions de Bragg d'ordre pair pour le réseau à 3 dimensions.

d) Identification des «pics de Bragg» dans le cas de la réflexion (00) :

La figure 1 donne deux courbes d'intensité de la réflexion spéculaire, enregistrées pour $\theta = 6°$ et $\theta = 27°$. Sur cette figure, les flèches en traits pleins représentent les tensions calculées correspondant aux maxima de Bragg sans potentiel interne.

On constate que les maxima observés sont déplacés par rapport aux valeurs calculées. A chaque maximum, on peut associer un potentiel interne φ qui rend compte de ce décalage.

L'équation (1) entraîne :

$$\varphi = \left(V_{Bragg} - V_{observé}\right) \cos^2\theta \qquad (3)$$

On constate que les valeurs de φ obtenues sont comprises entre 12 et 22 volts.

On peut admettre que le potentiel interne moyen est égal à la moyenne de ces mesures, soit :

$\varphi_M = 19$ volts.

Les différentes valeurs expérimentales sont reportées dans le tableau page 2. Nous avons construit le graphique II (page 23) pour représenter les écarts avec la formule (2) :

$$n\lambda = \sqrt{\frac{2\,d\cos\theta}{1 - \frac{4\,d^2\,\varphi}{150\,n^2}}}$$

$\cos\theta$ est porté en abcisse et λ en ordonnée.

Pour $\varphi = 0$ l'équation (2) est représentée par les droites en trait plein;

Pour $\varphi = 19$ volts, elle est représentée par les droites en traits interrompus;

Chaque maximum expérimental est représenté par un cercle dont la surface est d'autant plus grande que le pic est plus important.

Ce graphique montre donc la dispersion des résultats autour du potentiel interne moyen de 19 volts.

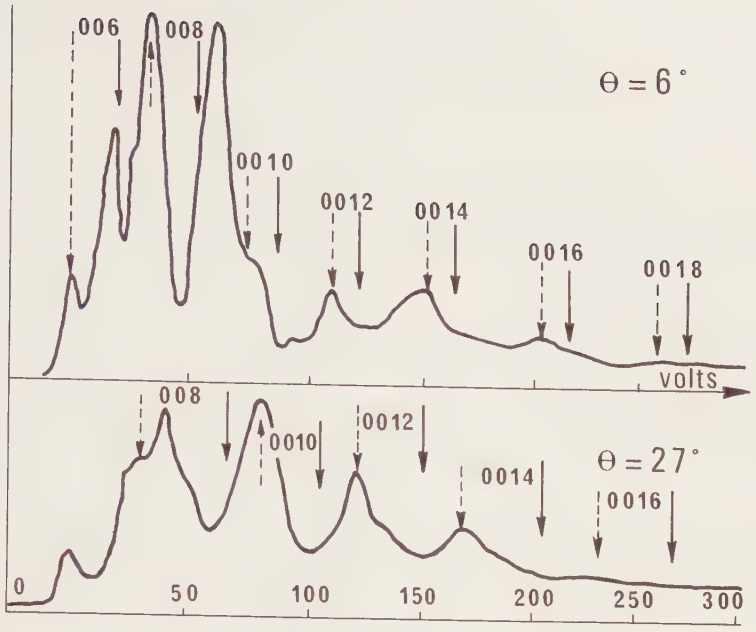
Les maxima observés sont en bon accord avec l'équation (2) pour les ordres de Bragg n = 10, 12, 14, 16, 18. Il n'y a plus d'accord pour les ordres inférieurs au 10ème.

On constate d'autre part l'existence de maxima faibles entre le 10ème et le 12ème ordre. Par contre, il ne semble pas y avoir d'anomalies pour des tensions supérieures à celles correspondant au 12ème ordre.

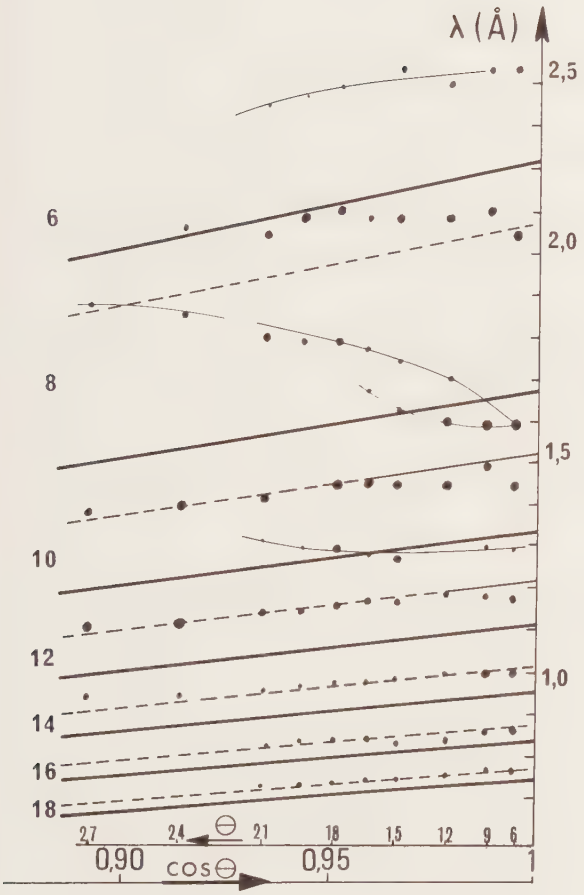
Ces résultats obtenus pour les pyrographites sont en bon accord avec ceux de LASCHKAREV (10) qui a étudié des cristaux isolés de graphite.

	ORDRE DE BRAGG \ θ	6°	9°	12°	15°	18°	21°	24°	27°
PICS DE BRAGG	18	274 258 16	277,5 257 18	283 264 18	290 271 18	299 276 21	310,5 282 26,5		
	16	216 202 14	219 204 14,5	223,5 214 9,5	229 216,5 12	236,5 214 20			
	14	165,5 151 14,5	168 151 16,5	171 152 18	175,5 155,5 18,5	181 158,5 20	188 165 20	196 169 22,5	206 169,5 29
	12	121,5 109 12,5	123 108,5 14	125,5 107,5 16,5	129 111 17	133 112,5 19	138 116 19	144 122 18,5	151,5 122,5 23
	10	84,5 72 12,5	85,5 70,5 14,5	87 72 14,5	89,5 72 16,5	92,5 72 18,5	96 75,5 18	100 77,5 19	105 79,5 20
PICS NON IDENTIFIES		60	60	59	57				
				52	49,5	47	46,5	44	43
		36	34	34,5	34,5	34	35	35,5	35
		25	25	25,5	25	26	27		
			21,5	19,5	18	18	16	14,5	14,5
		13,5	14	13,5	14				

Dans chaque case, le chiffre en haut à droite correspond à V_{Bragg}, celui de gauche à $V_{observé}$ et celui de droite en bas à la valeur du potentiel interne (équ. (3), page 21).


006
008
0010
0012
0014
0016
0018
Θ = 6°
volts
008
0010
0012
0014
0016
Θ = 27°
0
50
100
150
200
250
300

I


λ (Å)
2,5
2,0
1,5
1,0
6
8
10
12
14
16
18
2,7
2,4
Θ
2,1
1,8
1,5
1,2
0,9
0,6
0,90
cosΘ
0,95
1

II

V
1000
500
I
II
III
A
2
4
6
8
C
Ni
W

III

Ces observations montrent que dans le cas du graphite des mesures correspondant à une approximation cinématique, peuvent être faites dans un domaine allant environ de 90 à 300 volts. Au-dessous de 90 volts, les maxima ne sont pas identifiés; au-dessus de 300 volts, les diagrammes de diffraction deviennent indistincts à cause d'une diminution du contraste due à la diffusion multiple et au pouvoir de diffusion en retour qui décroît lorsque la tension d'accélération des électrons croît.

Ces résultats peuvent être comparés aux observations faites par d'autres auteurs sur le nickel (11) et le tungstène (12), observations qu'on a rassemblées sur la figure III (p. 23). Ces limites sont portées en fonction des amplitudes diffusées par ces éléments par les électrons rapides (10).

I.3.5 - Etude des figures de diffraction obtenues sous diverses incidences

L'intensité des lignes de diffraction est modulée lorsque l'incidence n'est pas normale. Les modulations deviennent de plus en plus nettes lorsque l'incidence croît.

Nous avons cherché à retrouver l'aspect géométrique des figures de diffraction obtenues à une tension donnée, en construisant l'espace réciproque relatif à la texture particulière du pyrographite :

Il y a sous le faisceau incident un grand nombre de petits cristallites, dont les axes $\vec{c}$ sont parallèles, mais désorientés suivant les autres axes; l'espace réciproque correspondant sera obtenu en faisant tourner autour de l'axe $\vec{c}$ le réseau réciproque relatif à un cristallite.

a) on trouve alors que la matière dans l'espace réciproque est répartie sur des cylindres ayant pour axe l'axe $\vec{c}$.

b) que la répartition de la matière est symétrique autour de l'axe des cylindres.

c) que les modulations le long des cylindres sont fonction de la pénétration des électrons dans le cristal.

d) que si la pénétration est de plusieurs couches, on doit observer des maxima d'intensité correspondant aux pics de Bragg comme pour la réflexion spéculaire.

Les figures de diffraction devraient donc correspondre dans une approximation de la théorie cinématique aux intersections de ce réseau réciproque avec la sphère d'Ewald.

Nous avons construit graphiquement ces intersections et comparé les figures théoriques obtenues aux figures expérimentales. L'accord s'est montré satisfaisant en tenant compte du potentiel interne de 19 volts environ venant s'ajouter à la tension d'accélération.

Les figures de la page 18 donnent les résultats obtenus pour 160 volts et des angles d'incidences de 0°, 15°, 30°, 45°. Les positions des maxima d'intensité expérimentaux sont en bon accord avec les positions théoriques, compte tenu des conditions expérimentales.

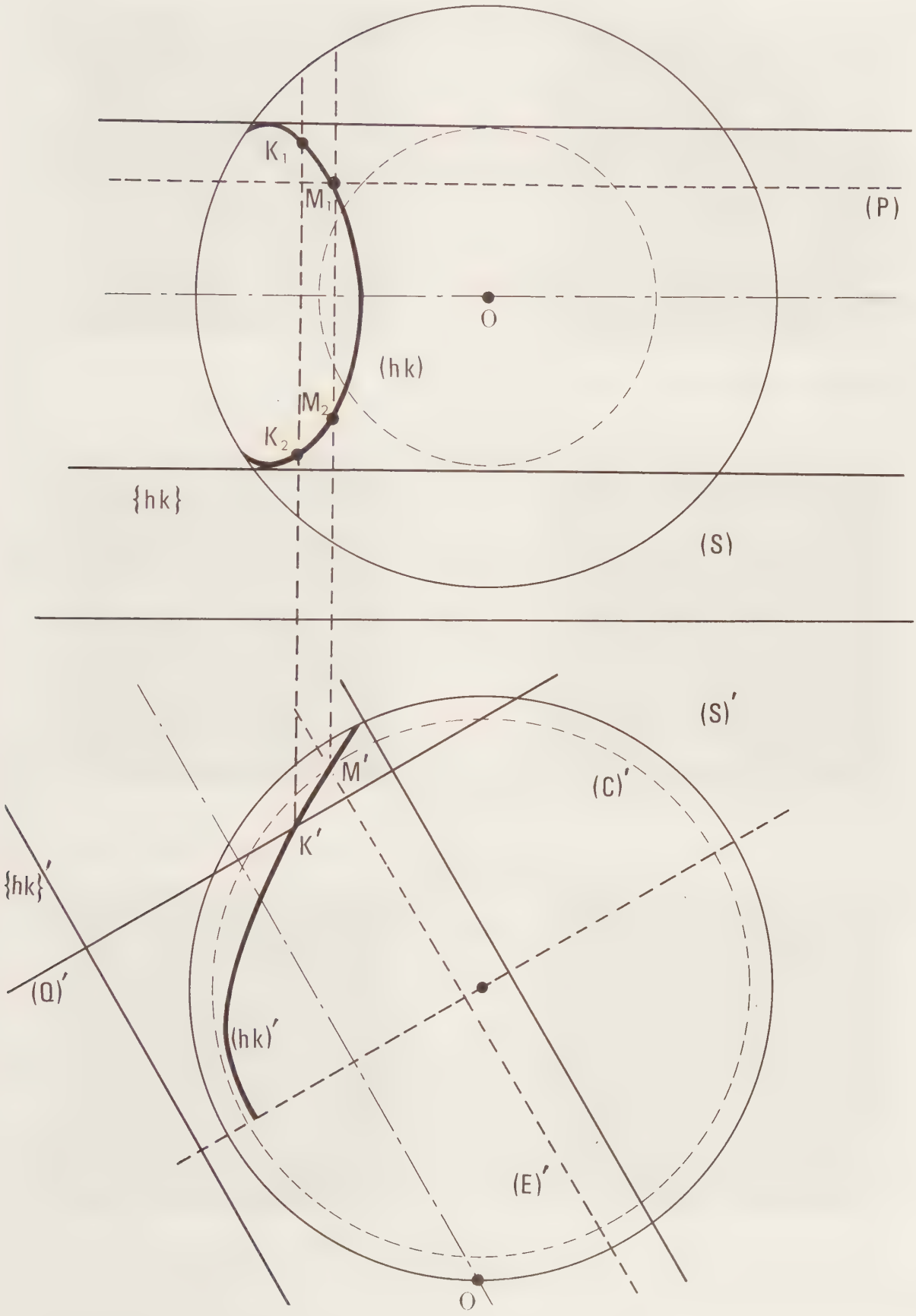
CONSTRUCTION DES FIGURES DE DIFFRACTION (page 25)

Il y a lieu de construire une épure pour chacun des angles d'incidence considérés; nous ne donnerons ici que la marche générale de cette construction.

On représente la sphère d'Ewald et le réseau réciproque en projection d'une part sur un plan frontal perpendiculaire au faisceau électronique incident, et, d'autre part, sur un plan de base parallèle au faisceau électronique incident et à l'axe [0001] du cristal.

Le réseau réciproque est constitué par des cylindres concentriques $\{h\ k\}$ dont l'axe passe par l'origine 0 du réseau réciproque placée sur la sphère d'Ewald (S).

CONSTRUCTION DES FIGURES DE DIFFRACTION



1°) Construction d'une ligne de diffraction (h k) :

La projection frontale de l'intersection d'un cylindre { h k } avec (S) représente la ligne de diffraction (h k) photographiée sur l'écran fluorescent qui matérialise la sphère d'Ewald.

Cette projection (h k) est construite par points : un plan horizontal (P) coupe (S) suivant le cercle (C') et le cylindre { h k } suivant deux génératrices dont l'une est projetée en (E'). Une intersection M' de (C') et de (E') se reporte sur le plan de front en M_1 et M_2 qui appartiennent à la ligne de diffraction (h k).

2°) Détermination d'un maximum de diffraction sur une ligne de diffraction (h k) :

Un maximum de diffraction est obtenu en cherchant l'intersection d'un plan (Q') du réseau réciproque parallèle à x0y avec (h k)' : on trouve un point K' qui donne sur la projection frontale (h k) les points K_1 et K_2 où doivent être localisés les maxima d'intensité.

I.4 - EXAMEN DE CRISTAUX DE GRAPHITE NATUREL

I.4.1 - Echantillons utilisés, mode de clivage

Les échantillons utilisés sont des paillettes de graphite de Madagascar (*) et de Ticonderoga. Les échantillons ayant donné les meilleurs diagrammes de diffraction proviennent de Madagascar ; ils ont environ 1 cm de côté et leur épaisseur est de l'ordre de 0,3 mm.

Pour cliver les cristaux, on amorce d'abord le clivage avec une lame de rasoir et on sépare ensuite les deux parties du cristal au moyen d'un jet de gaz comprimé. Si besoin est, on peut finir de peler la surface avec des «brucelles».

Ces clivages sont délicats à faire et ne peuvent être réussis qu'à l'extérieur du diffracteur.

I.4.2 - Observation du diagramme de diffraction

Les premiers examens de cristaux de graphite naturel clivés à l'air ont montré des diagrammes de taches discrètes caractérisant un cristal unique du graphite (Planche p. 27).

Les positions des taches de diffraction sont celles que l'on prévoit à partir du réseau bidimensionnel correspondant aux plans réticulaires (0001) de la structure connue du graphite.

On retrouve ainsi à 2 % près les paramètres déterminés au moyen des rayons X.

I.4.3 - Intensité de la réflexion (00)

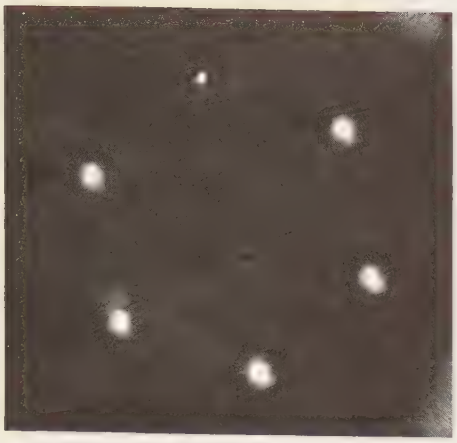
Nous avons enregistré l'intensité de la réflexion spéculaire (00) en fonction de la tension d'accélération des électrons pour différentes incidences (enregistrement p. 28).

Nous avons comparé ces résultats avec ceux déjà obtenus pour les pyrographites. Nous avons retrouvé la même valeur du potentiel interne (19 V), définie à partir du déplacement des pics de Bragg observés au-dessus de 60 V.

On remarque que la résolution des pics est meilleure pour le graphite naturel ; ceci est dû à une meilleure orientation des plans graphitiques. Les intensités de la réflexion spéculaire dans la zone de 0 à 60 V sont plus grandes que celle des pyrographites.

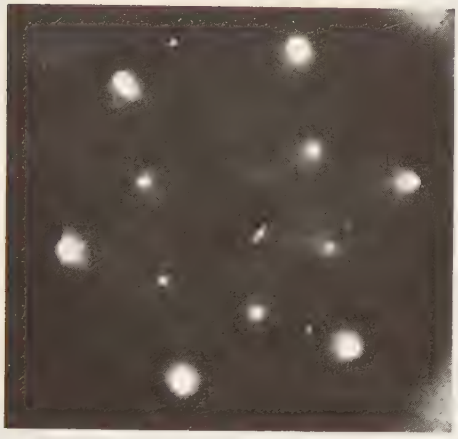
(*) Nous devons les échantillons de Madagascar à l'obligeance de Melle S. CAILLERE et ceux du Ticonderoga à M. GILLES.

GRAPHITE

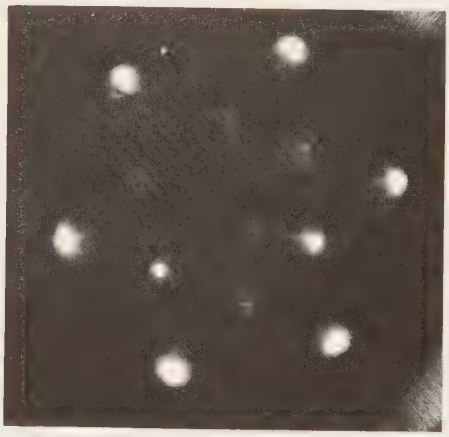


70 V

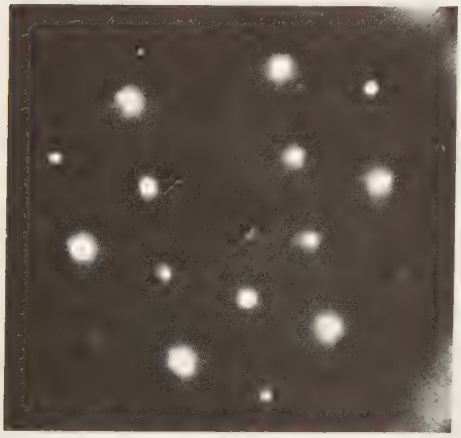
120 V



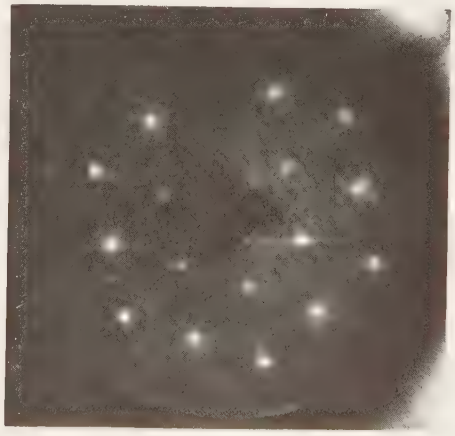
150 V



160 V

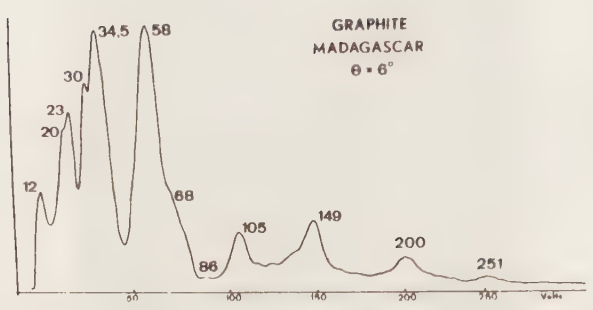


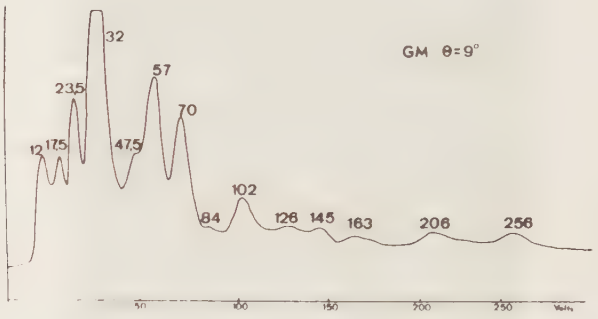
190 V

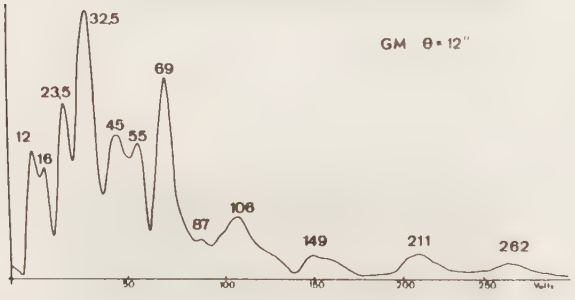


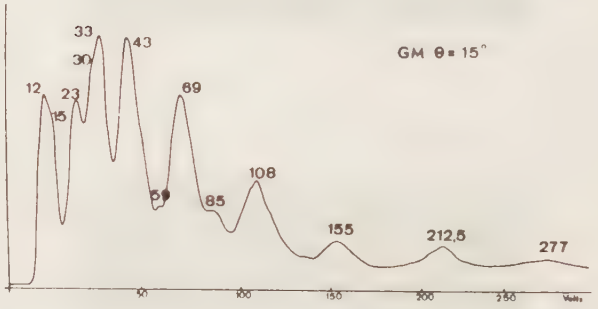
280 V

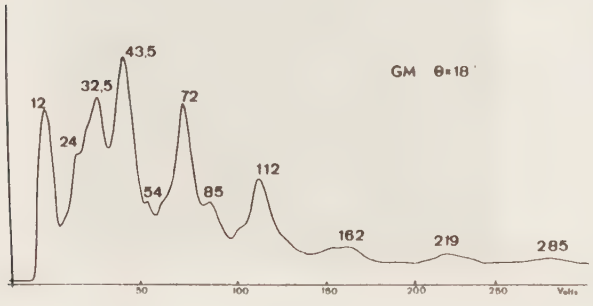
GRAPHITE : INTENSITES DE LA REFLEXION SPECULAIRE

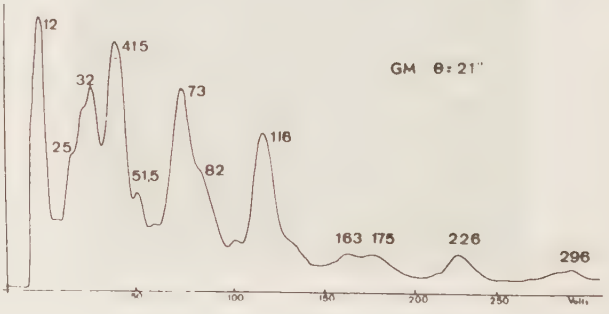


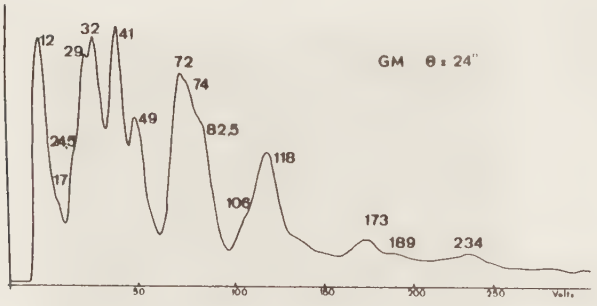


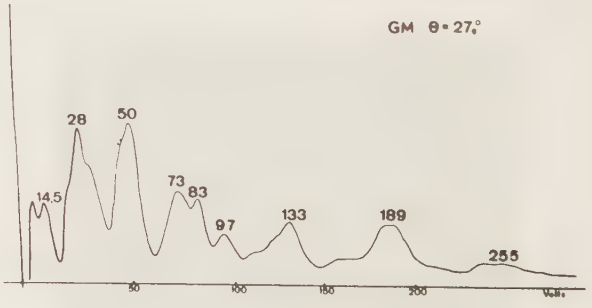












I.4.4 - Symétrie des diagrammes

Le faisceau électronique tombant normalement sur la face (0001) d'un cristal de graphite, a révélé, pour certains clivages réussis, un axe d'ordre trois pour les intensités du diagramme de diffraction.

Sur la planche, p. 27, le diagramme à 160 V présente cette symétrie ternaire pour les taches de type (10) et (01) voisines du centre de l'écran, le diagramme à 190 V pour les taches de type (20) et (02) voisines du bord de l'écran.

a) Explication de la symétrie observée :

Dans le cas des rayons X, et également dans le cas des électrons d'énergie élevée, les rayons diffractés proviennent d'un petit volume du cristal touché par le rayonnement; cependant, ce volume diffractant est grand par rapport à la dimension de la maille cristalline. Il en résulte que la symétrie du milieu intéressé par le rayonnement est celle du cristal. Les renseignements que l'on tire de la symétrie des diagrammes de Laue obtenus se rapportent à celle du cristal étudié. Il en va tout autrement dans le cas de la diffraction des électrons de faible énergie : à cause de la très forte absorption de ces électrons par la matière, leur pénétration dans le cristal est très faible, et le volume diffractant peut parfois présenter une épaisseur inférieure à celle de la maille cristalline. Chaque plan structural atomique intervient, dans le phénomène de diffraction, avec une importance d'autant plus faible qu'il est plus éloigné de la surface.

Il en résulte que seulement un très petit nombre de couches atomiques doit intervenir dans le calcul des intensités diffractées. Ce calcul a été effectué dans une approximation de centres diffractants à propos de la molybdénite (III-4). Il montre que l'on peut envisager, dans le cas des électrons lents, d'obtenir des diagrammes présentant la même symétrie que celle de la matière diffractante (symétrie d'ordre 3 dans le cas du graphite) et non une symétrie plus grande (symétrie d'ordre 6 des diagrammes de Laue dans le cas du graphite).

C'est ce que l'on vérifie lors de l'observation d'un diagramme à symétrie ternaire obtenu sur la face (0001) d'un cristal de graphite. Le clivage peut libérer deux types de surfaces correspondant aux ensembles $\triangle$ et $\triangledown$ déjà décrits (I.2.1), qui présentent tous deux une symétrie ternaire.

L'exploration de la surface du cristal sous incidence normale du faisceau électronique incident peut effectivement montrer deux types de diagrammes. Ils présentent tous deux une symétrie ternaire et les intensités de l'un correspondent aux intensités de l'autre par inversion autour du centre du diagramme.

Ce résultat met en évidence la possibilité d'examiner sous la section du faisceau incident des surfaces quasiment parfaites, c'est-à-dire sans marches de clivage, qui présentent l'une ou l'autre des deux orientations possibles suivant le niveau où le clivage est effectué.

b) Proportion des plages présentant une orientation différente :

L'observation d'un diagramme à symétrie ternaire implique l'existence sur la surface clivée du cristal de plages d'orientation uniforme ayant une dimension du même ordre de grandeur que celle de la section du faisceau incident, c'est-à-dire de l'ordre de 1 mm^2.

Lorsque l'observation du diagramme se fait sur des régions de la surface où le clivage est défectueux, les plages de type $\triangle$ et $\triangledown$ se trouvent en proportions à peu près égales sous le faisceau électronique incident. S'il existe de nombreuses marches de clivage, les probabilités pour que l'une ou l'autre de ces plages affleure en surface, sont en effet les mêmes. On observera dans ce cas là un diagramme à symétrie sénaire. C'est le cas le plus courant lorsque le clivage est effectué sans précautions particulières.

Lorsque l'on observe un diagramme à symétrie ternaire, cela signifie qu'il y a prédominance sous le faisceau incident, des surfaces de types $\triangle$ ou bien des surfaces de type $\triangledown$. Quels sont les critères permettant d'évaluer les aires respectives $S_{\triangle}$ et $S_{\triangledown}$ des plages de type $\triangle$ et $\triangledown$ participant à la diffraction ?

La symétrie ternaire peut être caractérisée par le rapport des intensités, $\frac{I_{01}}{I_{10}} = m$, de deux faisceaux diffractés ne se correspondant pas dans la symétrie ternaire (fig. p. 27).

Si la surface participant à la diffraction a une aire égale à l'unité, les plages $\triangle$ d'aire $S_{\triangle}$ et les plages $\triangledown$ d'aire $S_{\triangledown} = 1 - S_{\triangle}$ seront présentes sur cette surface.

En effet $S_{\triangle} + S_{\triangledown} = 1$.

Lorsque $S_{\triangle} = 1$, c'est-à-dire dans le cas limite où la plage $\triangle$ occupe toute la surface d'impact du faisceau, on suppose que $\frac{I_{01}}{I_{10}} = \frac{A}{B} = M$

donc, lorsque $S_{\triangledown} = 1$ on a $\frac{I_{01}}{I_{10}} = \frac{B}{A} = \frac{1}{M}$

Dans le cas général, nous avons :

$$\frac{I_{01}}{I_{10}} = m = \frac{S_{\triangle} A + (1 - S_{\triangle}) B}{S_{\triangle} B + (1 - S_{\triangle}) A} = \frac{S_{\triangle} M + (1 - S_{\triangle})}{S_{\triangle} + (1 - S_{\triangle}) M}$$

On en tire $S_{\triangle} = \frac{1 - m M}{(1 - M)(m + 1)}$ d'où $S_{\triangledown} = \frac{m - M}{(1 - M)(m + 1)}$

$$\frac{S_{\triangle}}{S_{\triangledown}} = \frac{(1 - m) M}{m - M}$$

La connaissance du rapport des intensités $\frac{I_{01}}{I_{10}} = M$ pour une plage parfaite permet donc de déterminer, à partir du rapport m des intensités I_{01} et I_{10} mesurées expérimentalement pour une surface présentant des gradins, le rapport des surfaces d'orientation différentes sous le faisceau électronique incident.

L'observation par vision directe semble la plus appropriée pour rechercher les diagrammes de diffraction présentant la symétrie ternaire la plus nette.

A 160 volts, on peut obtenir pour des plages choisies une valeur élevée du rapport $\frac{I_{01}}{I_{10}}$ (p. 27). On peut estimer se trouver sur une plage parfaite.

c) Conclusion :

La mise en évidence de diagrammes à symétrie ternaire :

1°) confirme la faible profondeur de pénétration des électrons lents dans la matière ;

2°) montre l'existence, sur certaines surfaces de clivage du graphite, de plages sans gradins sur une étendue de l'ordre de 1 mm^2.

Le diagramme de diffraction permet de repérer dans ce cas l'orientation de la première paire de plans structuraux sur la surface de clivage. Si on enlevait le premier plan structural en surface, il se produirait une inversion des intensités du diagramme de diffraction par rapport à son centre.

I.5 - OBSERVATION DES MACLES DU GRAPHITE PAR DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS

I.5.1 - Description des macles observées sur les cristaux de graphite

La plupart du temps, les cristaux de graphite naturel montrent sur les faces (0001) trois directions de stries macroscopiques faisant entre elles des angles de 60°. Sur les cristaux de graphite de Madagascar que nous avons étudiés, ces stries ont une largeur de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres et délimitent des domaines triangulaires ou trapézoïdaux (fig. 2, p. 32).

Ces stries ont été décrites par C. PALACHE (3) et correspondent à des bandes étroites formées par des cristaux maclés. Un exemple particulièrement net a été décrit par cet auteur : un cristal unique est traversé par une seule bande maclée (fig. 1, p. 32). L'étroite face plane du pinacoïde de l'individu maclé fait un angle de 20°36' avec la base du cristal. Cet angle correspond à une macle $(11\bar{2}1)$ (fig. 3).

L'existence d'une telle macle entraîne l'apparition de défauts de réseau. J.R. PLATT l'explique (13) par l'existence d'anneaux octogonaux et carrés alternés le long de la ligne de macle (fig. 3 et 4, p. 32).

I.5.2 - Repérage du facettage sur les diagrammes d'électrons lents

La présence, sous le faisceau d'électrons incident, de domaines, appelés facettes, dont la surface n'est pas parallèle à la surface cristalline étudiée, se traduit, sur l'écran fluorescent, par l'existence simultanée des diagrammes de diffraction afférents à chacune de ces facettes, en plus du diagramme de la face principale.

On détecte la présence de ces facettes en identifiant les réflexions spéculaires s'y rapportant : en effet, une facette dont la normale fait l'angle θ avec le faisceau d'électrons incidents, donnera lieu à une réflexion spéculaire faisant l'angle 2θ avec ce dernier. La position de cette réflexion spéculaire est invariable lorsqu'on fait varier la tension d'accélération des électrons V.

En identifiant ces réflexions invariables en fonction de V, on peut déterminer le nombre et l'orientation des facettes présentes sous le faisceau d'électrons.

Le diagramme de diffraction donné par une facette se déduit de sa structure bidimensionnelle ; les points de diffraction correspondants se déplacent sur des lignes convergentes vers la réflexion spéculaire de cette facette lorsque la tension d'accélération des électrons augmente ; ceci permet donc de les identifier.

I.5.3 - Observation de facettes sur le graphite

En déplaçant la surface (0001) d'un cristal de graphite perpendiculairement au faisceau d'électrons incidents, on s'aperçoit que certaines régions de la surface donnent lieu à des diagrammes de diffraction, venant s'ajouter au diagramme donné par cette face (voir photos p. 33).

Ces points de diffraction supplémentaires sont dus à des facettes ; ils sont nets, mais leur intensité est faible par rapport aux intensités des faisceaux diffractés par la base du cristal ; elles ne reçoivent, en effet, qu'une fraction du faisceau incident. On les voit surtout aux basses tensions d'accélération des électrons pour lesquelles les faisceaux diffractés par la base du cristal ne sont plus visibles sur l'écran fluorescent.

On observe en général deux réflexions spéculaires correspondant à ces facettes symétriques par rapport au faisceau incident, elles peuvent présenter trois orientations différentes par rapport au cristal comme l'indique la figure 5, p. 32, suivant la plage choisie.

L'angle de ces réflexions spéculaires avec le faisceau incident est d'environ 40°, ce qui donne un angle de 20° entre les facettes et la base du cristal. Cet angle correspond avec une approximation raisonnable à celui donné pour les bandes maclées décrites précédemment.

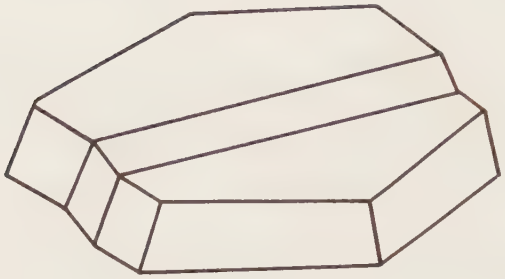


Figure 1
Plan de macle 1121

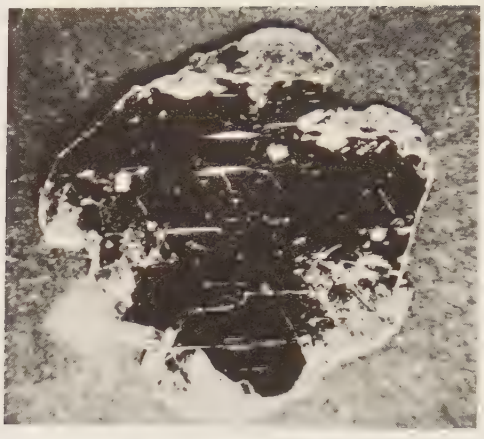


Figure 2
Ligne de Macle

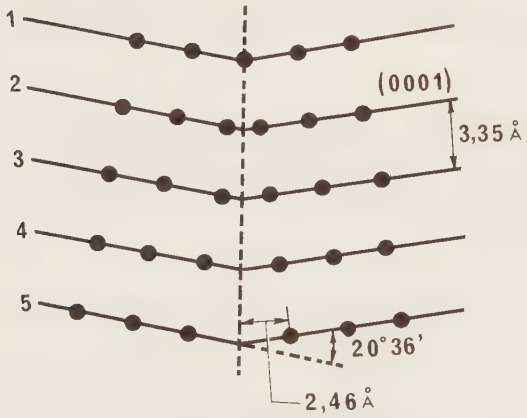
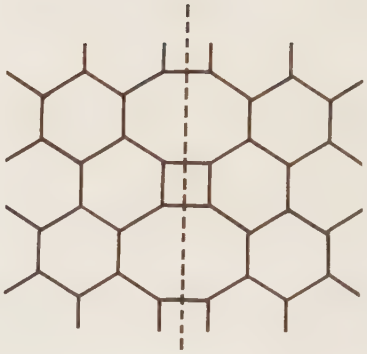
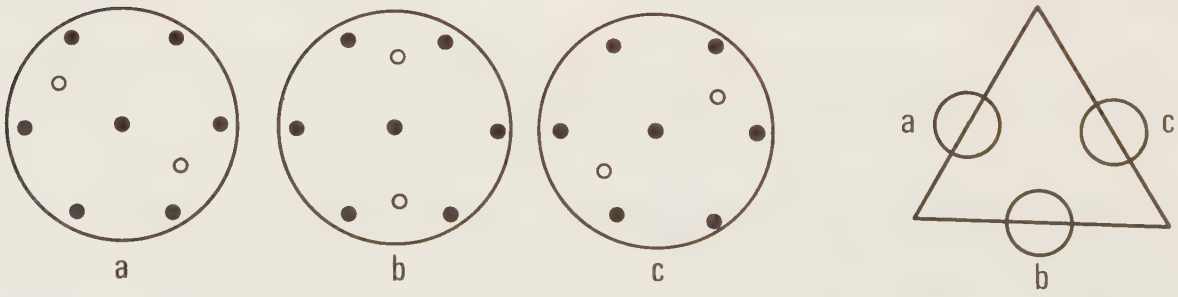


Figure 3



Plans 2 et 4
Figure 4

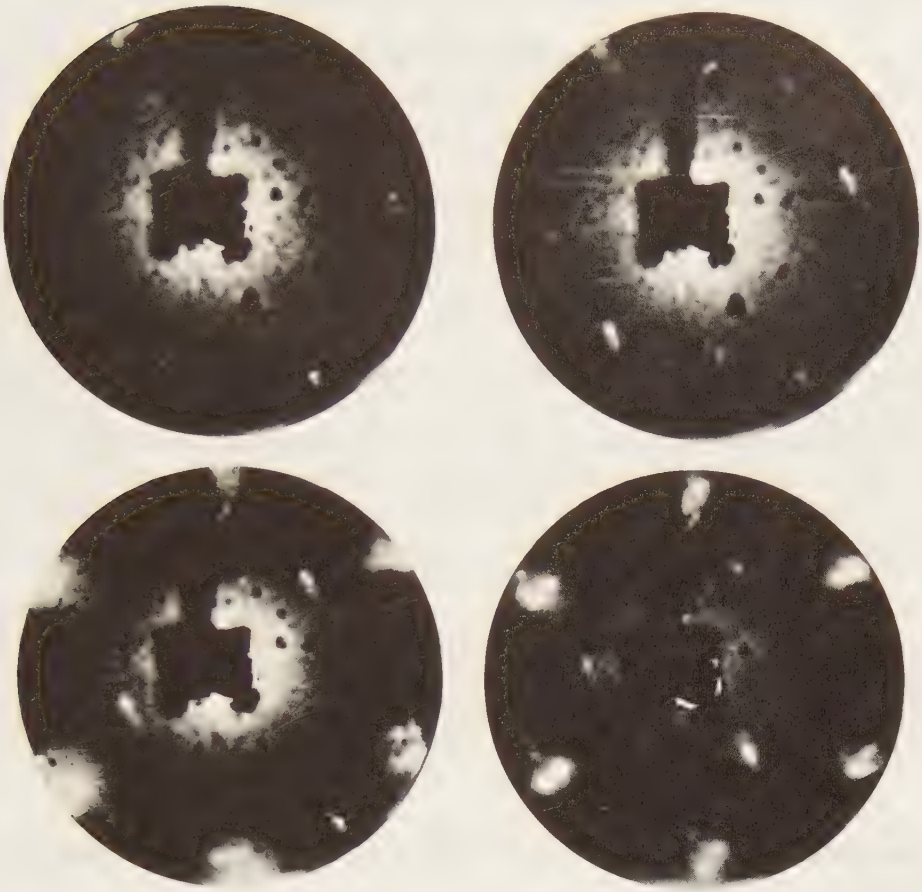


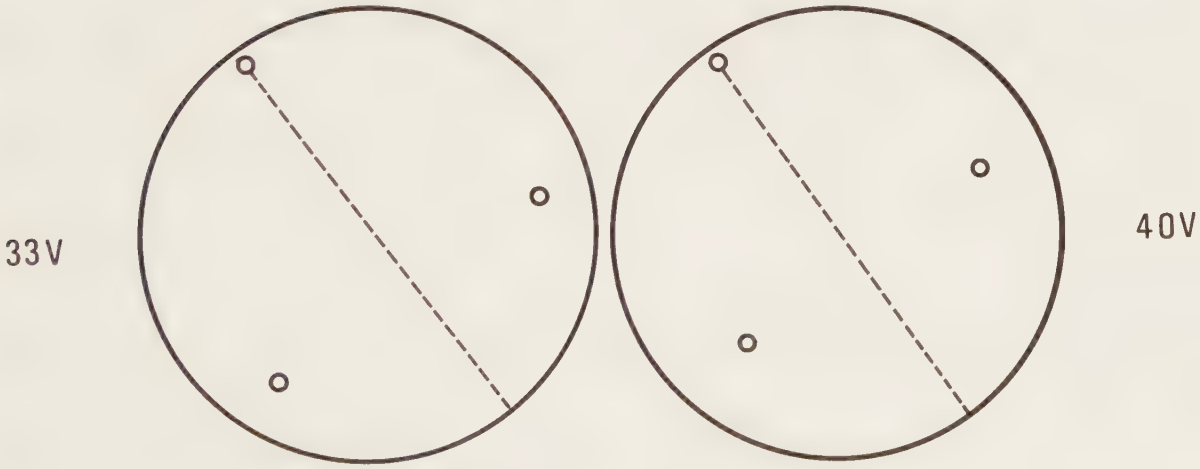
● *Réflexions 01 et 10*
○ *Réflexions spéculaires des individus maclés*

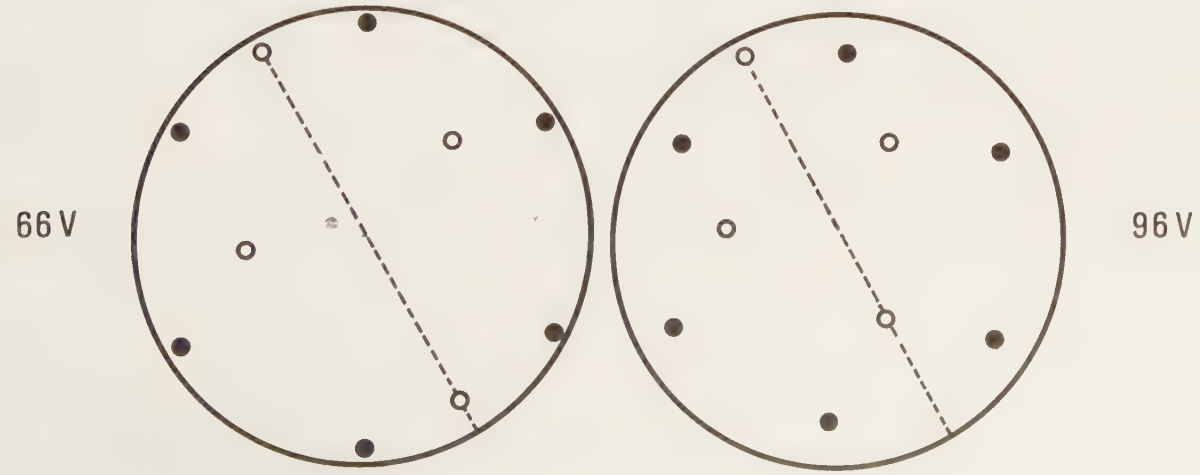
Figure 5

DIAGRAMMES DE MACLES DU GRAPHITE

EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES







I.5.4 - Corrélation entre la topographie du cristal et l'observation des facettes

On explique facilement les 3 cas couramment observés que décrit la figure 5 en considérant l'aire que peut intercepter le faisceau électronique incident sur la base du cristal de graphite :

La section de ce faisceau est d'environ 1 mm^2 et lorsqu'il intercepte une ligne de macles, on voit que c'est dans le plan perpendiculaire à cette ligne que s'observera la réflexion spéculaire. Il y a 3 orientations possibles pour ces lignes, correspondant aux cas a, b, c, de la figure 5, p. 32.

Le fait d'observer souvent deux facettes à la fois montre qu'il y a la plupart du temps deux bandes maclées se faisant face sur une même « ligne » de macles. Il y a en effet deux plans de macle possibles sur une même ligne, par exemple $(11\bar{2}1)$ et $(1\bar{1}2\bar{1})$.

I.5.5 - Diagrammes de diffraction donnés par les facettes des individus maclés

Les bandes maclées ont la même structure que le cristal de graphite. Leur orientation se déduit de celle du cristal par une rotation de 20°40 autour d'un axe du type $(10\bar{1}0)$. En faisant tourner de cet angle le réseau réciproque du graphite correspondant à la diffraction en incidence normale, on obtient le réseau réciproque relatif à la bande maclée. Nous avons construit les diagrammes de diffraction correspondants (voir p. 37).

Les positions des points obtenus montrent que la concordance avec l'expérience est bonne : la structure et l'orientation des facettes vérifie en tous points la présence des bandes maclées.

I.5.6 - Conclusion

La diffraction des électrons lents peut donc donner à la fois des renseignements sur la structure et la topographie de la surface.

Dans le cas des cristaux étudiés, elle nous a permis d'identifier l'orientation et la structure des bandes maclées, plus facilement que ne pourrait le faire une étude conjuguée au goniomètre et aux rayons X.

II - ETUDE DE L'OXYDATION DU GRAPHITE

II.1 - INTRODUCTION

Différents auteurs (14 à 37) ont montré que l'oxydation du graphite se faisait préférentiellement par attaque des faces du prisme et de la pyramide, les faces basales (0001) semblant très peu réactives. Seuls les atomes des bords des plans graphitiques semblent réactifs vis à vis de l'oxygène moléculaire. Les effets de l'oxydation ont été étudiés par microscopie optique et électronique. C'est ainsi que l'on a pu observer la progression des marches de surface, et même, dans certains cas, mesurer la vitesse de cette progression.

D'autre part, on a observé différents types de figures de corrosion se développant sur les faces (0001) à partir de centres qu'on admet être des défauts de réseau.

La diffraction des électrons lents nous permet de caractériser sur des cristaux clivés des plages sans gradins et par conséquent de contrôler le plan structural de surface. C'est sur de telles plages que nous analysons les effets de l'oxydation dans le diffracteur à électrons lents.

Nous avons également examiné des cristaux oxydés avant leur introduction dans le diffracteur.

II.2 - EXAMEN DE CRISTAUX DE GRAPHITE OXYDES A L'EXTERIEUR DU DIFFRACTEUR

Différents échantillons ont été oxydés à l'I.R.CH.A. par les soins de Mme ESCARD. Ces échantillons sont de même nature que ceux déjà utilisés et ils ont été clivés avant leur oxydation.

Nous avons entre autres examiné la surface de cristaux de graphite ayant été oxydés 48 heures à une température de 515 °C dans un courant d'oxygène à une pression de 1 atmosphère.

Les surfaces (0001) de ces échantillons oxydés, d'une couleur grise contrastant avec l'aspect métallique de clivage frais, montrent qu'il y a eu attaque de la surface.

Les diagrammes de diffraction obtenus, ainsi que les enregistrements d'intensité de la réflexion spéculaire, sont cependant identiques à ceux déjà décrits pour des échantillons de graphite fraîchement clivés.

On note cependant qu'il est impossible d'observer des plages présentant une symétrie ternaire, et que, d'autre part, les intensités de la réflexion spéculaire sont atténuées au-dessous de 50 volts.

L'identité des diagrammes et des intensités montre que la structure des faces (0001) de cristaux oxydés est la même que celle de cristaux non oxydés : l'oxydation n'a pas eu pour résultat la formation d'un composé de surface sur les faces (0001).

C'est un nombre important de marches créées par l'oxydation qui peut expliquer d'une part la symétrie sénaire des diagrammes de diffraction et, d'autre part, un pouvoir réflecteur de la surface plus faible entraînant l'atténuation des intensités diffractées aux basses tensions.

II.3 - OXYDATION DU GRAPHITE A L'INTERIEUR DU DIFFRACTEUR (40)

II.3.1 - Plages choisies pour l'observation de l'oxydation

Nous avons déjà fait mention des plages à symétrie ternaire observées sur les faces (0001) de cristaux de graphite (I.4). Les plages ne présentant pas de gradins ne peuvent présenter que deux orientations possibles que nous avons désignées par les symboles $\triangle$ et $\triangledown$.

Dans le cas où le clivage a été bien réussi, en déplaçant le cristal parallèlement à lui-même sous le faisceau d'électrons, on observe ces deux orientations. C'est sur de telles plages que nous avons observé les effets de l'oxydation.

Le cristal est immobilisé par rapport au faisceau d'électrons dans une position où le diagramme a une symétrie nettement ternaire.

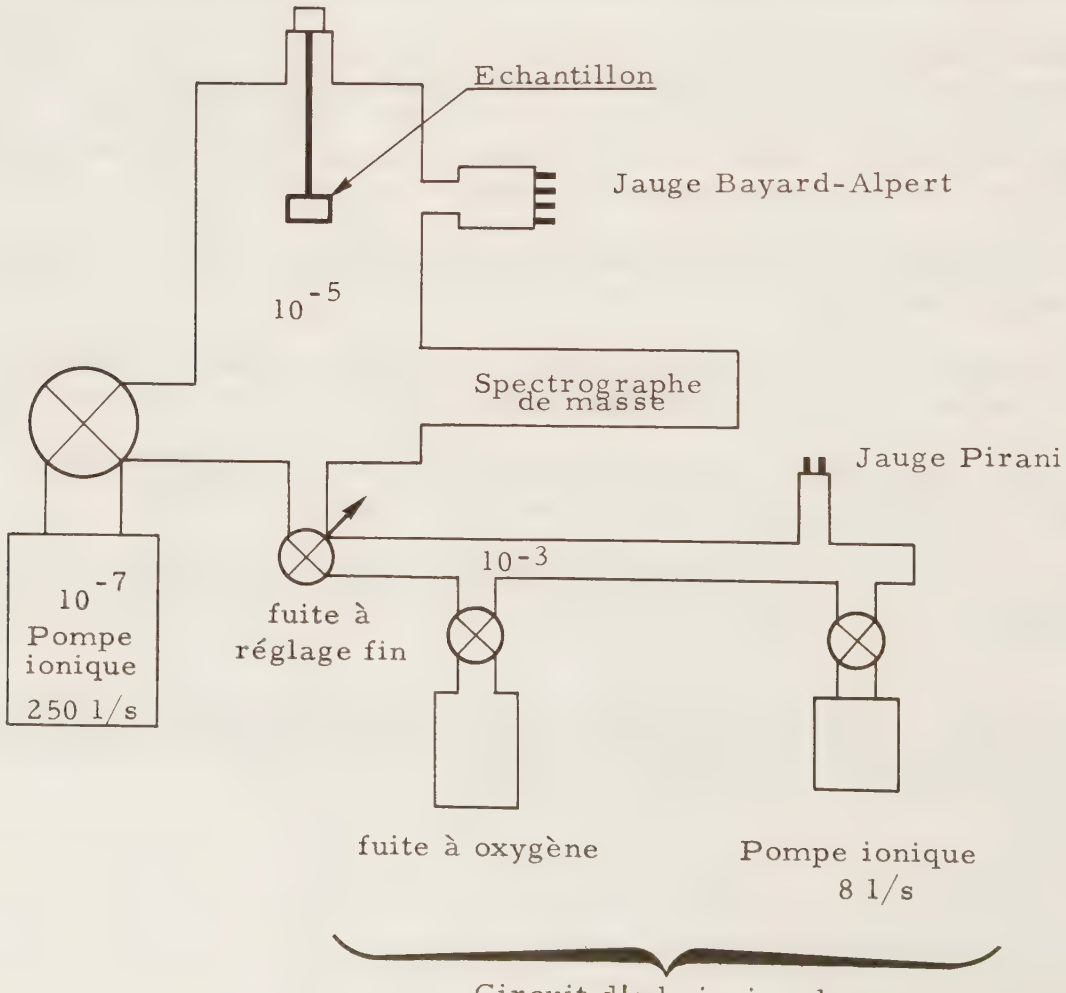
C'est dans cette position maintenue fixe du cristal que nous effectuons les différentes opérations de chauffage et d'oxydation.

II.3.2 - Conditions expérimentales

1°) Admission d'oxygène (p. 36) :

L'oxygène est introduit dans le diffracteur au moyen d'une paroi d'argent chauffée à une température convenable. Le schéma de l'admission de gaz est donné ci-dessous : il se crée un équilibre dynamique dans

OXYDATION DU GRAPHITE



Circuit d'admission de gaz

le diffracteur entre le circuit d'admission de gaz et la pompe ionique. Les vannes intermédiaires permettent de réaliser la pression voulue dans le diffracteur.

Les différentes oxydations ont été effectuées au voisinage des pressions suivantes :

- circuit d'admission de gaz 10^{-3} torr
- diffracteur 10^{-5} torr
- pompe ionique 10^{-7} torr

2°) Chauffage du cristal :

La plupart des opérations d'oxydation ont été effectuées en utilisant le chauffage par bombardement électronique du porte-cristal (figure p. 38).

Le filament de chauffage placé derrière le porte-cristal est porté à sa température d'émission avant introduction de l'oxygène. On règle la puissance de chauffage en agissant sur la différence de potentiel entre le porte-cristal et le filament.

L'utilisation d'un porte-cristal chauffé par effet Joule, qui réduit les risques de contamination, a conduit aux mêmes résultats.

- Mesure des températures :

La mesure des températures dans l'ultra-vide pose des problèmes particuliers ; il peut en effet exister de grandes différences entre les températures du cristal et de son support à cause de l'absence de convection.

Nous utilisons d'une part un thermocouple Pt-Pt.Rh dont les fils de 1/10 de mm sont soudés sur le porte-cristal et d'autre part un pyromètre à infra-rouge IRCON/INC.

Ce pyromètre utilise une bande de longueurs d'onde comprise entre 2 et 2,6 μ. Il permet de viser à 50 cm une surface de 1 mm2 et son échelle de mesure s'étend entre 100 °C et 2.800 °C.

Nous avons pris comme référence les températures mesurées au moyen du pyromètre à infra-rouge sur la surface du cristal de graphite. La température varie seulement de quelques degrés sur sa surface, mais elle est très inférieure à celle du support pour les hautes températures.

II.3.3 - Oxydation et changement de symétrie

a) Chauffage du cristal sous vide :

Le chauffage du cristal sous ultra-vide jusqu'à une température de 1.000 °C n'a entraîné aucun changement du diagramme : les intensités des taches de diffraction restent les mêmes, donc la symétrie ternaire est inchangée.

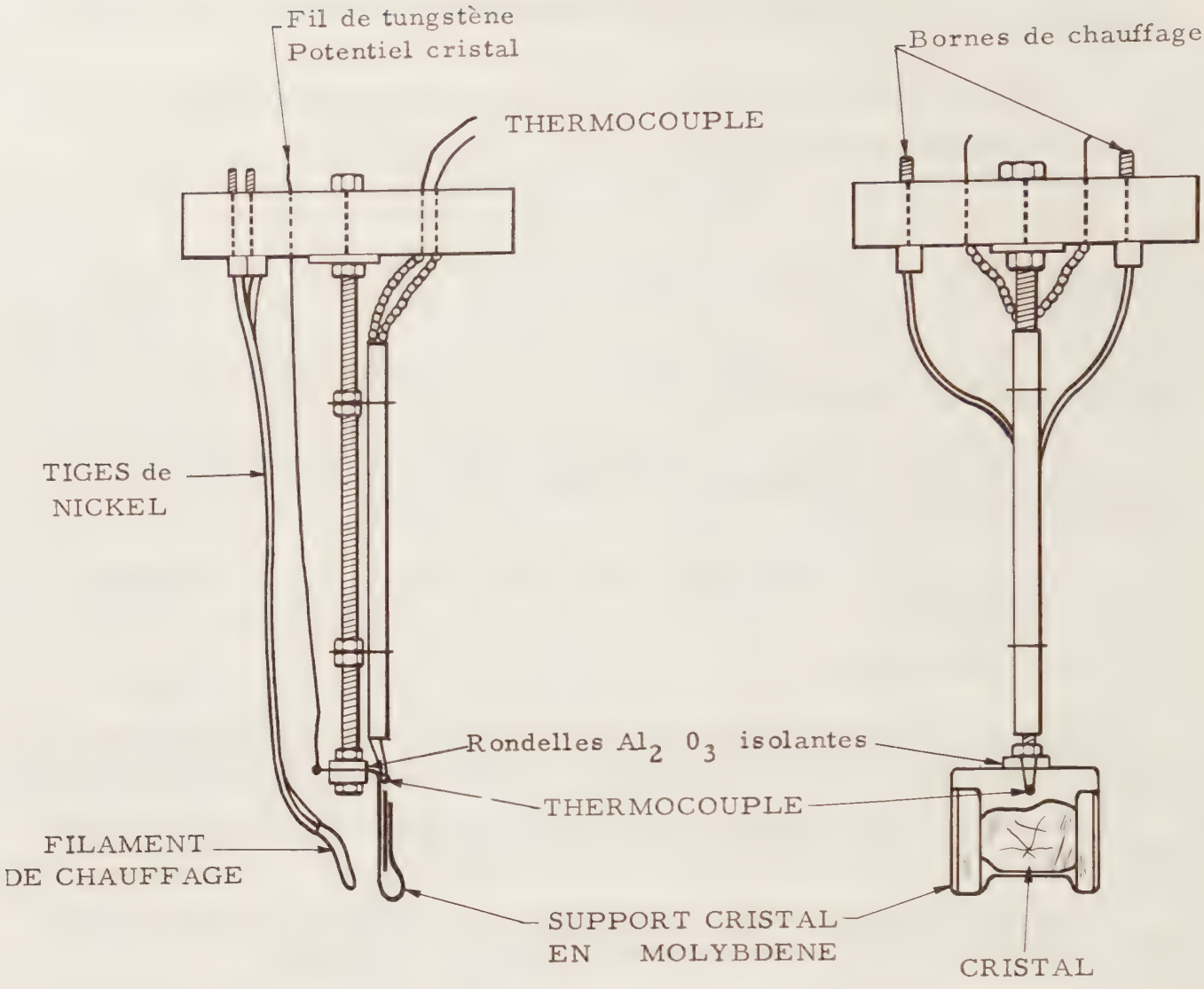
Il semble donc qu'il n'y a aucune évolution dans l'état de surface à la suite d'un simple chauffage dans l'ultra-vide.

L'étude au spectrographe de masse de l'atmosphère résiduelle ne permet pas de mettre en évidence de différence lors du chauffage en présence ou en absence de graphite.

Par ailleurs, la position géométrique des faisceaux diffractés, ainsi que les intensités de la réflexion spéculaire, sont celles données par une surface de graphite pur.

b) Essais d'oxydation : (38)

Dans un premier essai, nous avons chauffé le cristal 30 minutes à 520° en maintenant une pression de 10^{-5} torr grâce à l'admission d'oxygène. Après avoir réobtenu l'ultra-vide et examiné le diagramme de



PORTE-CRISTAL CHAUFFANT

diffraction, on s'aperçoit que la symétrie ternaire n'a pas changé (photo a, Planche VI). Après un nouveau chauffage du cristal de 30 minutes à 570 °C, à la même pression d'oxygène, le diagramme ne montre plus d'axe de symétrie d'ordre trois, mais un axe sénaire (photo b, Planche VI), p. 39.

Après une nouvelle oxydation de 30 minutes à 590°, le diagramme présente à nouveau une symétrie ternaire, mais la figure est tournée de 60° autour de l'axe ternaire par rapport à la figure initiale (photo c, planche VI, p. 39).

Si on poursuit l'oxydation à la même température, on observe après 45 minutes une nouvelle figure à symétrie ternaire orientée comme la figure initiale (photo d, planche VI, p. 39). De tels changements de diagrammes $\Delta \rightarrow \nabla$ et $\nabla \rightarrow \Delta$ ont pu être mis en évidence plusieurs fois.

Divers autres essais d'oxydation sur d'autres échantillons ont confirmé ce changement de symétrie des diagrammes.

Un essai a été effectué en utilisant le chauffage par effet Joule ; il a confirmé les résultats précédents.

Nous pouvons déduire de ces expériences les faits suivants :

1°) Nous n'avons pu mettre en évidence l'oxydation qu'au-dessus de la température de 520 °C.

Planche VI - OXYDATION DU GRAPHITE

(a) *(b)*

(c) *(d)*

Tension d'accélération des électrons: 160 volts.

2°) Un temps d'oxydation de 30 minutes à une pression de 10^{-5} torr, produit en général des effets sensibles sur les intensités des diagrammes de diffraction lorsque la température du cristal est d'environ 500 °C.

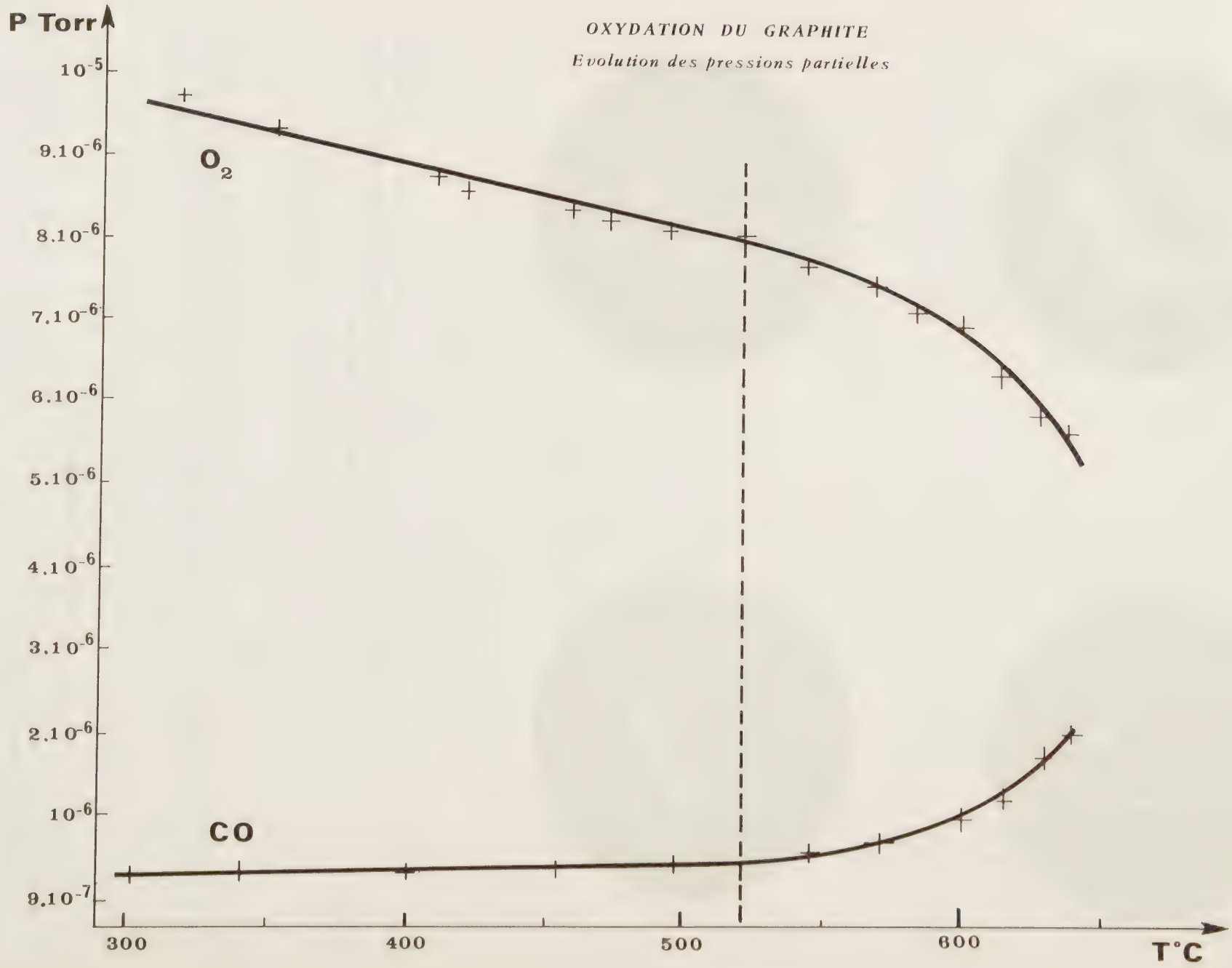
c) Evolution de l'atmosphère gazeuse :

L'analyse des gaz au spectrographe de masses à quadrupole électrique permet de connaître l'évolution de leurs pressions partielles en fonction de la température du cristal. Un dégagement de CO et une adsorption accrue d'oxygène se produisent à partir de la température de 520 °C (p. 40), limite inférieure du domaine de températures où nous avons observé les effets de l'oxydation.

d) Mesure des intensités de la réflexion spéculaire (00) :

Les enregistrements au photomètre de l'intensité de la réflexion (00) en fonction de la tension d'accélération des électrons ne font pas ressortir de différences entre les courbes enregistrées avant et après oxydation.

Ces résultats sont donc analogues à ceux que nous avons obtenus lors de l'oxydation à l'extérieur du diffracteur, ce qui montre que dans ce cas également il n'y a pas formation de composés de surface.


OXYDATION DU GRAPHITE
Evolution des pressions partielles
P Torr
10-5
9.10-6
8.10-6
7.10-6
6.10-6
5.10-6
4.10-6
3.10-6
2.10-6
10-6
9.10-7
O2
CO
300
400
500
600
T°C

II.4 - INTERPRETATION DE L'EVOLUTION DE LA SYMETRIE TERNAIRE AU COURS DE L'OXYDATION

La mesure des intensités des réflexions I_{01} et I_{10} nous indique le rapport des surfaces de type $\triangle$ et $\triangledown$ présentes sous le faisceau électronique incident (I.5.4.b).

Appelons $S_{\triangle}$ et $S_{\triangledown}$ les surfaces $\triangle$ et $\triangledown$ présentes sous la section S de ce faisceau.

$$S_{\triangle} + S_{\triangledown} = S$$

Dans tous les essais d'oxydation, nous avons examiné uneplage qui avant oxydation présentait la caractéristique

$$S_{\triangle} = S$$

$S_{\triangledown} = 0 \longrightarrow$ symétrie ternaire très marquée

Le premier essai mentionné nous a montré que l'on tendait après oxydation vers l'état $S_{\triangle} = S_{\triangledown} = \frac{S}{2}$, c'est-à-dire la symétrie sénaire.

Dans un autre essai, nous avons observé les étapes successives $S = S_{\triangle}$, $S = S_{\triangledown}$, $S = S_{\triangle}$ avec des états intermédiaires $S = S_{\triangle} + S_{\triangledown}$, à symétrie sénaire plus ou moins nette (Planche II, p. 39).

Les opérations d'oxydation effectuées ont pour résultat de remplacer les surfaces $S_{\triangle}$ par des surfaces $S_{\triangledown}$ et vice-versa : ceci s'obtient en enlevant des couches successives d'atomes de carbone par oxydation de la surface; les plans structuraux sous-jacents du cristal apparaissent.

Les derniers essais démontrent que l'on peut ainsi enlever par oxydation un nombre entier de couches atomiques sur une surface de l'ordre du millimètre carré.

On pourrait envisager que le changement de symétrie résulte du déplacement des contremarches du clivage à travers la surface S délimitant la région du cristal examinée par diffraction. Or, la symétrie ternaire est un critère de l'absence de telles contremarches sur la surface diffractante.

Pour que l'on puisse observer un changement dans la symétrie des diagrammes, il faudrait que le déplacement des contremarches du clivage soit de l'ordre de 1 mm.

Si l'on peut admettre que les résultats de J.M. THOMAS (14) concernant les vitesses de cheminement des contre-marches restent valables dans les conditions de nos expériences, et en particulier pour des pressions d'oxygène voisines de 10^{-5} torr, le déplacement des marches ne peut être que de quelques microns dans l'intervalle de temps nécessaire au changement de symétrie.

Nous avons examiné la surface du cristal au microscope optique avant et après oxydation. Les seuls effets apparents de l'oxydation sont la formation de quelques cratères d'oxydation. Leur rayon est de quelques microns; il doit correspondre d'après J.M. THOMAS et E. HUGUES (14) au déplacement des fronts de marches. Ce déplacement est donc trop faible, lors des durées d'oxydation choisies, pour qu'il puisse avoir un effet sensible sur les intensités caractérisant la symétrie du diagramme.

Par contre, le changement de symétrie peut être produit de la façon suivante : le feuillet de graphite de surface est attaqué par l'oxygène à partir de ses défauts de réseau (par exemple les lacunes de réseau). On peut ainsi imaginer qu'il se crée un front d'oxydation, marche monoatomique autour de chaque défaut. S'il existe, par exemple, une densité d'un centre d'attaque par micron carré, un avancement des fronts d'oxydation de l'ordre de 0,5 micron suffit pour enlever le feuillet sur toute la surface. G.R. HENNIG décrit ce mode d'attaque de la couche de surface par un mélange oxydant chlore/ oxygène (15, 16). Il a mis en évidence les marches mono-atomiques par microscopie électronique, après décoration à l'or de la surface.

Par ailleurs, des figures de corrosion caractéristiques de l'oxydation par O_2 sont décrites par F.M. LANG, P. GILLES, P. MAGNIER et P. MAIRE (17). Des dépressions limitées par des marches mano-atomiques sont observées à la surface du cristal en début d'oxydation.

Ces dépressions et marches monoatomiques correspondent au mécanisme d'oxydation envisagé : les couches de carbone peuvent être enlevées une à une, donnant une vitesse d'oxydation apparente, normale aux plans (0001).

L'étude des diagrammes de diffraction nous montre que cette action peut se produire de façon homogène sur des surfaces de l'ordre de 1 mm2.

CONCLUSION

Les intensités des taches de diffraction données par les électrons lents sont extrêmement sensibles aux atomes de surface.

Dans le cas du graphite, on peut mettre en évidence l'épluchage du cristal couche par couche, pendant l'oxydation. Le grand avantage que présente ce moyen d'étude de l'oxydation du graphite est de permettre le contrôle constant de la structure des surfaces (0001), au cours de l'oxydation sans manipulation du cristal.

Deux points principaux ressortent de cette étude :

1°) l'oxydation n'a pas pour résultat la formation d'un composé de surface sur les plans (0001) ;

2°) l'oxydation peut enlever un à un les plans structuraux d'atomes de carbone donnant une vitesse de réaction apparente suivant l'axe $\vec{c}$ du cristal.

III - ETUDE DE LA MOLYBDENITE PAR DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS. MESURE DES INTENSITES DIFFRACTEES.

III.1 - INTRODUCTION

L'examen de cristaux de graphite naturel par diffraction des électrons lents nous a permis d'observer des plages de clivage présentant une symétrie ternaire. Ce phénomène de symétrie est difficile à mettre en évidence pour le graphite par suite de la rareté des bons cristaux, de leur clivage délicat et des conditions d'observation du diagramme.

Pour confirmer ces observations et montrer leur généralité, nous avons étudié la molybdénite MoS_2 qui a comme le graphite une structure à feuillets alternés et appartient au même groupe spatial $P\,6_3/mmc$. Le cristal de molybdénite donne de meilleurs clivages que le graphite et le diagramme de diffraction est plus intense ; il permet de voir des taches de diffraction plus nombreuses du fait des dimensions de la maille.

III.2 - STRUCTURE DE LA MOLYBDENITE. CLIVAGE

La molybdénite est constituée par un empilement de feuillets de composition MoS_2 et dont la symétrie est ternaire.

La structure peut être décrite de la façon suivante :

Soit A les sommets d'un réseau de triangles équilatéraux et B les centres de un sur deux de ces triangles (fig. 1, p. 44).

Les atomes de soufre forment des doubles couches dont les centres se projettent successivement en A et en B. Les molybdènes, placés au milieu de la double couche de soufre A se projettent en B ; ceux placés au milieu de la double couche B se projettent en A. La succession des différentes couches d'atomes est représentée par la figure 2, p. 44. Les atomes de Mo se trouvent ainsi placés au centre de prismes droits à base triangle équilatéral, chacune des doubles couches d'atomes de soufre situées de part et d'autre d'un plan d'atomes de molybdène constituent un feuillet neutre.

Ceci explique la perfection du clivage (0001) de la molybdénite, les feuillets n'étant liés que par des forces de Van der Waals.

Bien que chaque feuillet de MoS_2 ait une symétrie ternaire, la molybdénite appartient à la classe de symétrie hexagonale, car deux feuillets successifs se déduisent l'un de l'autre par l'opération de symétrie 6_3.

Comme pour le graphite, nous avons clivé la molybdénite au moyen d'un jet de gaz comprimé, méthode qui permet d'obtenir des surfaces de plusieurs mm2 sans gradins visibles au microscope optique.

III.3 - OBSERVATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION (Planche p. 45)

Le diagramme de diffraction est obtenu par réflexion sous incidence normale, dans l'appareil décrit précédemment. Le porte-cristal mobile permet d'explorer la surface du cristal en déplaçant ce dernier parallèlement au plan de clivage. Cette exploration met en évidence deux types de plages (39), dont les diagrammes de diffraction présentent tous les deux une symétrie ternaire et se déduisent l'un de l'autre par une rotation de $\frac{2\pi}{}$

STRUCTURE DE LA MOLYBDENITE

Groupe spatial P 63/ m mc

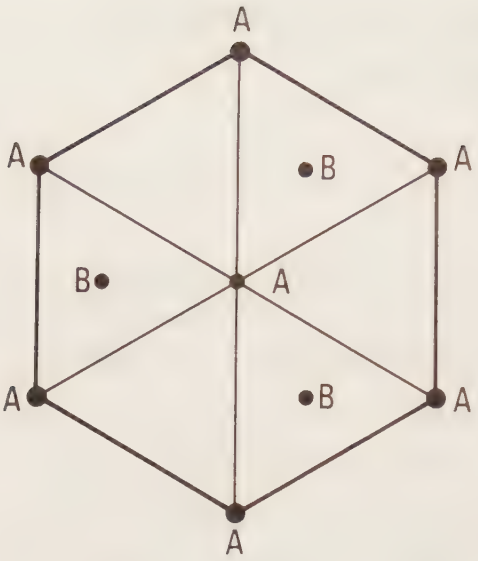


Figure 1 - Positions A et B

PARAMETRES

a = b = 3,160 Å

c = 12,295 Å

DISTANCES DES COUCHES D'ATOMES

Z = 1,488 Å

Z' = 4,660 Å

Z" = 6,147 Å

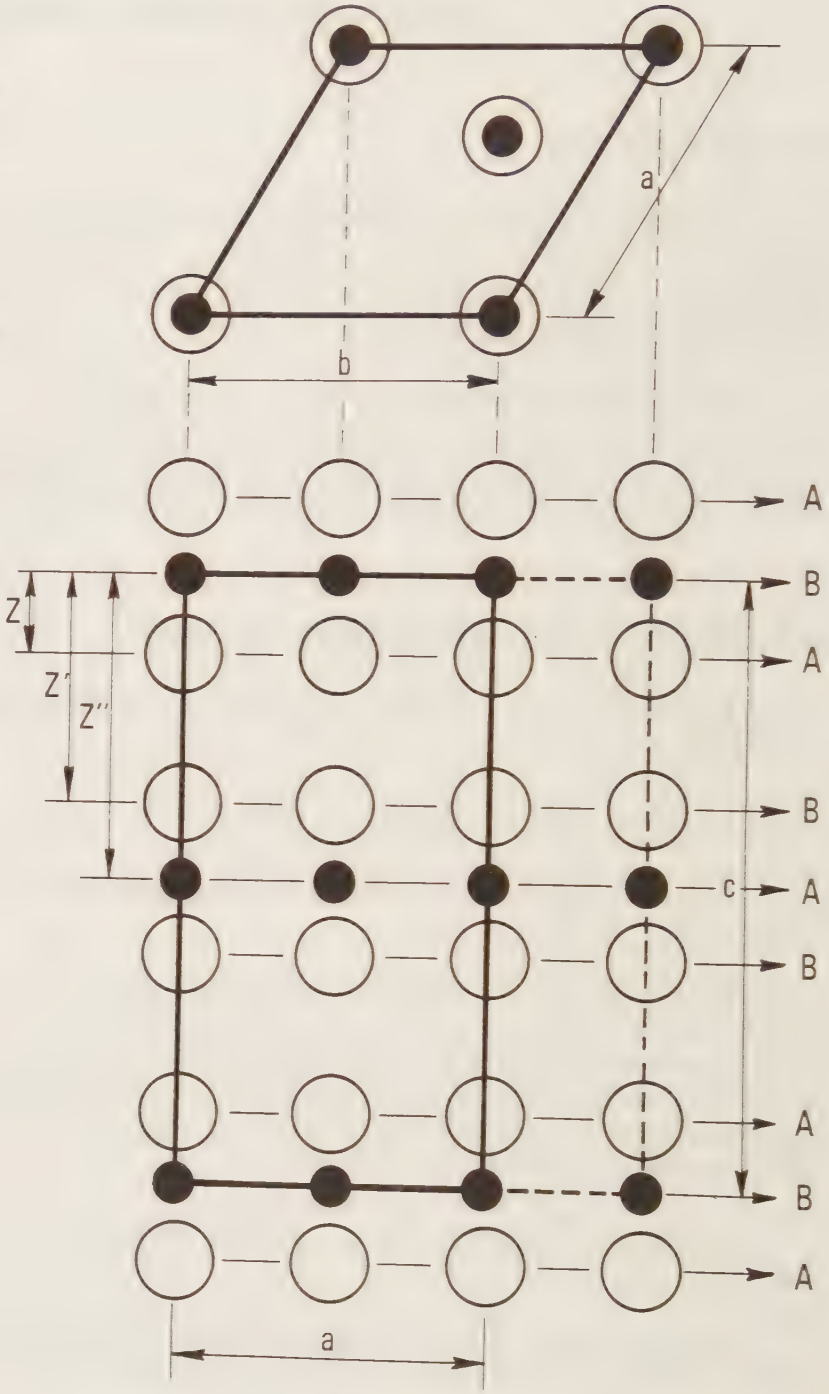
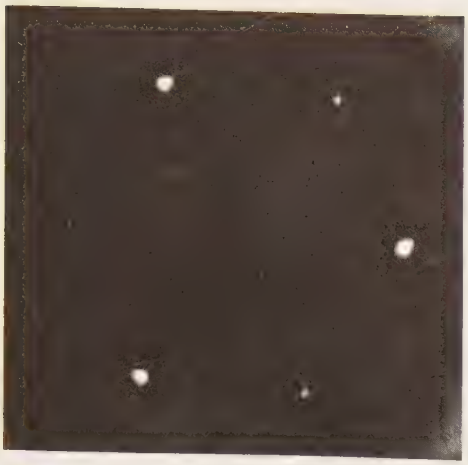
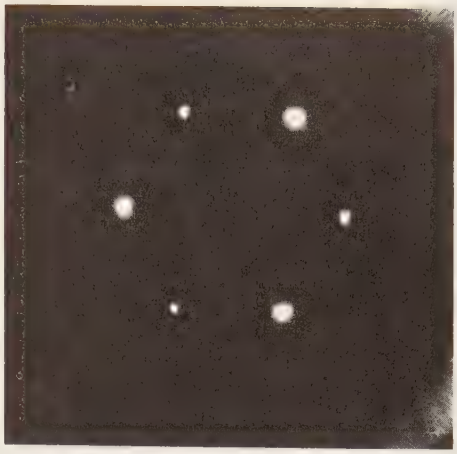


Figure 2 - Projections de la maille élémentaire

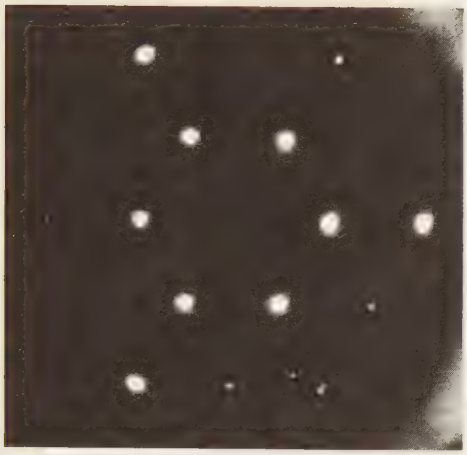
MOLYBDENITE



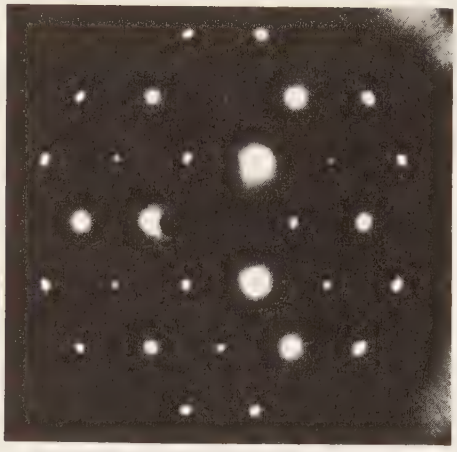
40 V



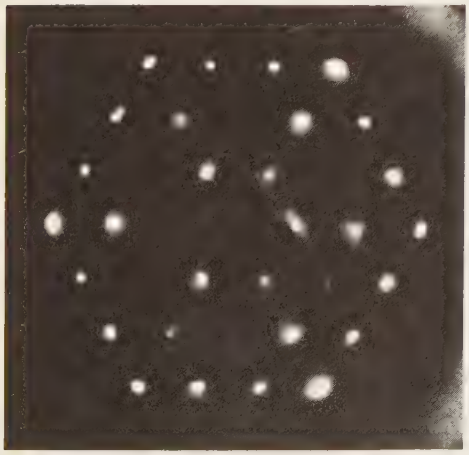
90 V



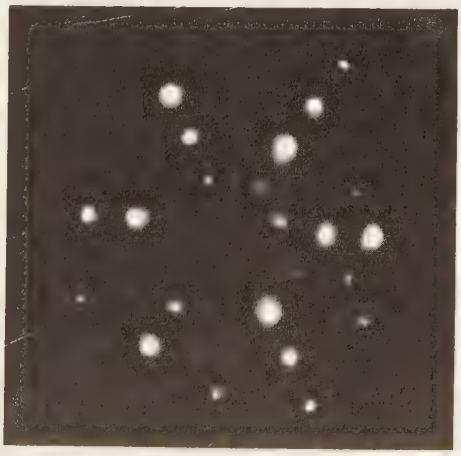
130 V



220 V



310 V



470 V

Ces deux types de plages correspondent aux feuillets AA et BB de la structure de MoS_2 qui se déduisent bien l'un de l'autre par l'opération 6_3. Nous les désignerons dans la suite, comme pour le graphite par les signes Δ et ∇.

La symétrie ternaire observée est très nette et les intensités très reproductibles pour des plages choisies, ce qui permet de présumer que l'on peut avoir des surfaces parfaites sous l'impact du faisceau d'électrons incidents dont la section est de l'ordre de 1 mm2.

Un cristal clivé sans précaution aura sur sa surface un grand nombre de marches limitant les plans des types Δ et ∇ : la coexistence de Δ et ∇ dans l'aire d'impact donnera statistiquement une symétrie sénaire.

III.4 - ETUDE DES INTENSITES DIFFRACTEES

III.4.1 - Positions géométriques et intensités des faisceaux diffractés

Les positions géométriques des faisceaux diffractés sont déterminées par les paramètres du réseau bidimensionnel de surface et par la longueur d'onde λ des électrons incidents.

On construit les diagrammes de diffraction en traçant l'intersection de l'espace réciproque avec la sphère d'Ewald (fig. 1, p. 47). Cet espace réciproque est constitué par des fibres passant par les nœuds du réseau réciproque bidimensionnel et perpendiculaires à son plan (fig. 2, p. 47).

On fait le calcul du facteur de structure dans le cas où le faisceau d'électrons incidents arrive perpendiculairement sur la surface du cristal.

Chaque atome participant à la diffraction est considéré comme une source de radiation pouvant être représentée par $f_i \exp(2\pi i \varphi_i)$ où f_i est le facteur de diffusion atomique et Φ_i un angle de phase. Dans le cas où l'on considère une seule rangée d'atomes identiques distants de a, si l'on appelle θ l'angle du faisceau diffracté avec le faisceau incident tombant normalement sur cette rangée (fig. 3, p. 47), les différences de phase introduites par les atomes successifs seront égales à

$$h = \frac{OM}{\lambda} = \frac{a \sin\theta}{\lambda}$$

LANDER et MORRISON (40) ont exprimé le facteur de structure dans le cas du cristal présentant un réseau bidimensionnel mais d'une épaisseur non négligeable suivant la troisième dimension sous la forme

$$F(h,k) = \Sigma_i f_i \exp(h x_i + k y_i - AZ_i + \varphi_i)$$

h, k sont les indices de la tache de diffraction correspondants au réseau réciproque bidimensionnel de surface.

L'atome i est caractérisé par :

f_i son amplitude,

x_i, y_i ses coordonnées numériques par rapport aux axes OX et OY parallèles à la surface,

Z_i sa cote en Angströms par rapport à un plan origine parallèle à la surface,

φ_i est un déphasage introduit par l'atome i sur l'onde incidente. Il dépend de la nature de l'atome i

$$A = \frac{1 + \cos\theta}{\lambda}$$

θ est l'angle du faisceau diffracté avec le faisceau incident.

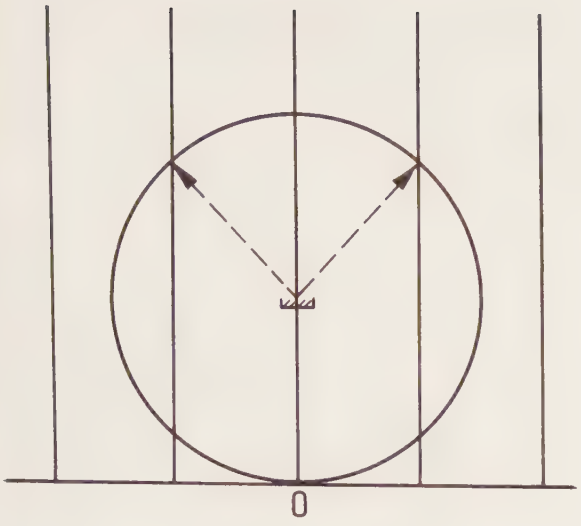


Figure 1
Construction des faisceaux diffractés

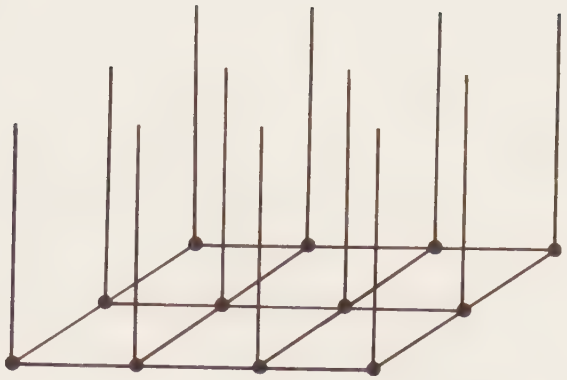


Figure 2
Espace réciproque

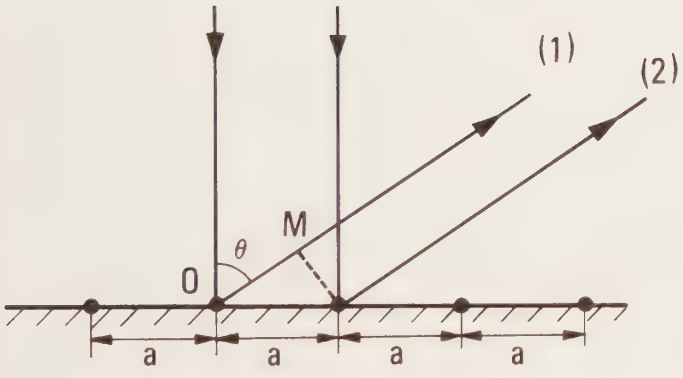


Figure 3
$\delta(1,2) = OM = a \sin \theta$

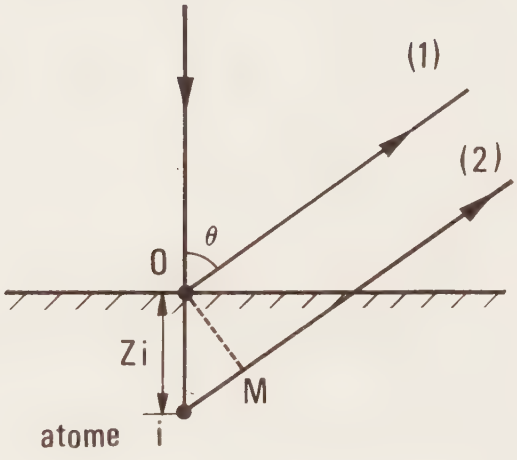


Figure 4
$\delta(1,2) = \theta i + iM = Z_i\ (1 + \cos \theta)$

$A\,Z_i = \frac{1 + \cos \theta}{\lambda} Z_i$ est la différence de marche introduite par la coordonnée Z_i de l'atome i entre l'onde diffusée par l'origine et l'onde diffusée par cet atome i (fig. 4, p. 47).

III.4.2 - Facteur de diffusion atomique

- Atome considéré isolément :

La théorie des collisions élastiques, dans le cas d'une onde plane et d'un potentiel à symétrie sphérique, a été appliquée avec succès dans la théorie de diffraction des électrons rapides (41).

Cherchant à résoudre l'équation de Schrödinger,

$$\nabla^2 \psi + [\, k^2 - \upsilon(r)\,]\, \psi = 0$$

en considérant une onde de la forme

$$\psi \simeq e^{ikz} + r^{-1} e^{ikz} f(\theta)$$

on trouve :

$$\psi \simeq e^{ikz} - r^{-1} e^{ikz} \frac{1}{4r} \int e^{-iknr'} \upsilon(r')\, \psi(r')\, dr'$$

L'approximation de Born considère que l'onde incidente n'est pas perturbée

$$\psi(r') \simeq e^{ikz'}$$

L'approximation de Born conduit à l'expression du facteur de diffusion atomique

$$f(\theta, \lambda) = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_o^{\alpha} \frac{\sin Kr}{Kr} V(r)\, r^2\, dr$$

Cette approximation n'est plus valable pour des électrons dont l'énergie est de quelques centaines et a fortiori de quelques dizaines d'électrons volts. Le calcul exact effectué en coordonnées sphériques conduit à l'expression

$$f(\theta, \lambda) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=o}^{\infty} (2l+1)\, [\, \exp(2i\eta_l) - 1\,]\, P_l(\cos\theta)$$

l moments orbitaux

ηl phases partielles

Pl polynomes de Legendre

On peut mettre cette dernière expression sous la forme $f(\theta, \lambda) = A + iB$

avec $$A = 2k^{-1} \sum_{l=o}^{\infty} (2l+1)(\cos 2\eta_l - 1) P_l(\cos\theta)$$

$$B = 2k^{-1} \sum_{l=o}^{\infty} (2l+1) \sin 2\eta_l\, P_l(\cos\theta)$$

Pour un atome i isolé, on aura :

une amplitude $f(\theta, \lambda) = \sqrt{A^2 + B^2}$

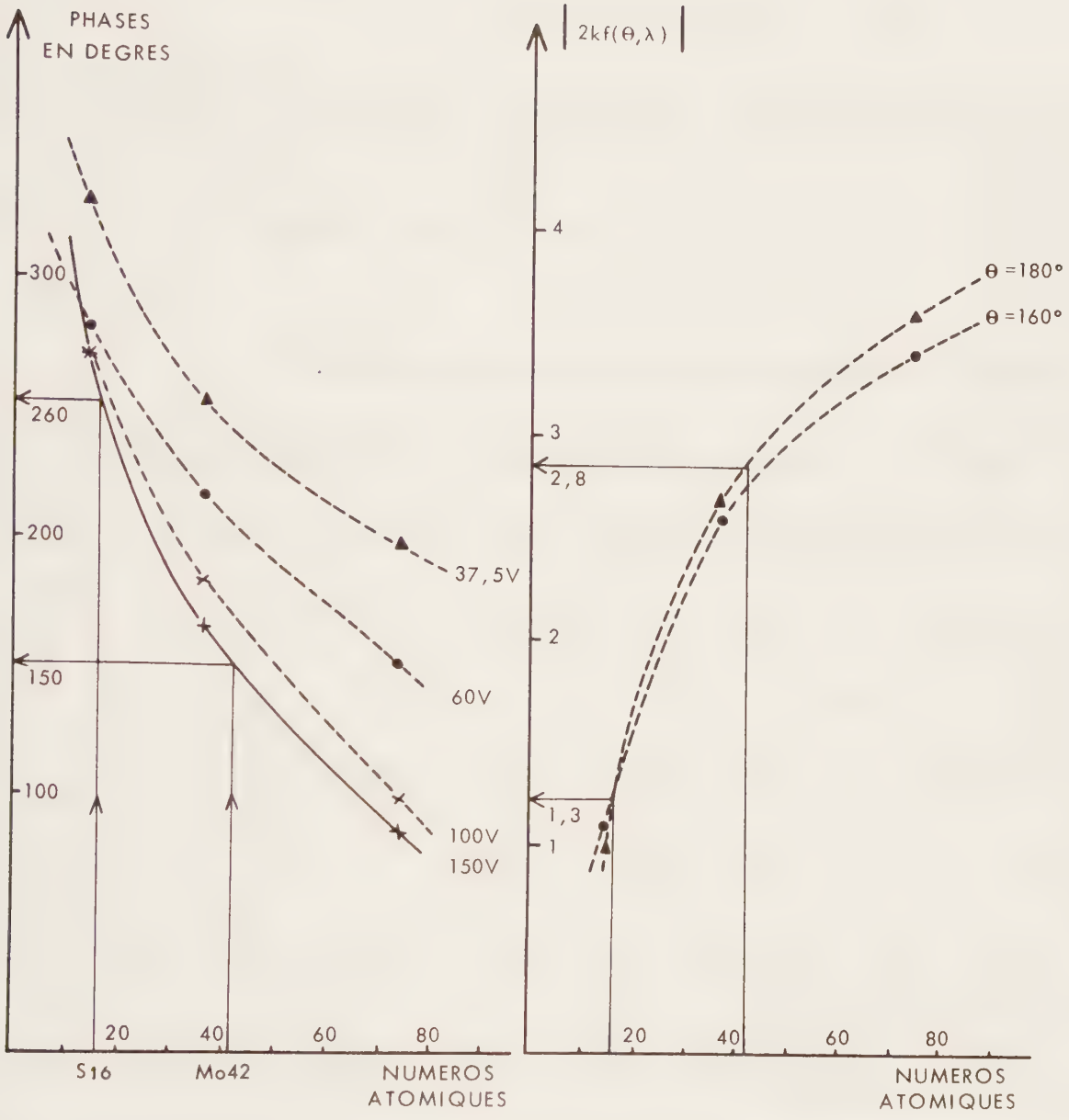
une phase $\varphi(\theta, \lambda) = \text{Arc tg}\, \frac{A}{B}$

Quelques valeurs des amplitudes et des phases ont été calculées par LANDER et MORRISON (40). Ils ont pris pour potentiel atomique le modèle statistique de Thomas-Fermi-Dirac et pour les phases partielles η_l l'expression

$$\eta_l = \frac{1}{4}\pi + \frac{1}{2} l\, \pi - k r_o \int_{r_o(l)}^{\infty} \left(\{\, [\, k^2 - U(r)\,] - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 / r^2 \,\}^{\frac{1}{2}} - k \right) dr$$

FACTEURS DE DIFFUSION ATOMIQUES POUR LES ELECTRONS LENTS

PHASES ET AMPLITUDES



Nous avons représenté l'allure des variations de la phase et de l'amplitude (p. 49) en fonction des numéros atomiques des éléments.

En interpolant pour d'autres numéros atomiques, on peut avoir une idée des valeurs qu'il faut prendre pour chaque élément.

- Atome pris dans le réseau cristallin :

Les valeurs des amplitudes f_i prises dans l'expression du facteur de structure sont dépendantes du site de l'atome i et de sa distance à la surface du cristal.

La grande section efficace des atomes pour les électrons lents entraîne le fait que quelques couches atomiques seulement suffisent à arrêter le faisceau électronique incident. Tout se passe comme si les atomes portaient ombre sur ceux des couches sous-jacentes. C'est le phénomène de shadowing ; on en tient compte pour attribuer à chaque atome une amplitude f_i intervenant dans le calcul du facteur de structure.

Les valeurs des phases φ_i sont propres à la nature de l'atome considéré.

III.5 - CALCUL DES INTENSITES DIFFRACTEES PAR LA MOLYBDENITE

III.5.1 - Comparaison des intensités de la réflexion spéculaire pour la molybdénite et le graphite

Le graphite est constitué par l'assemblage de couches équidistantes de Z, comportant une seule sorte d'atomes.

L'approximation cinématique envisagée (III.4) conduit à l'expression :

$$F(0,0) = \sum f_k \exp 2\pi i \left(\frac{2kz}{\lambda} + \varphi_c\right)$$

représentant l'intensité de la réflexion spéculaire sous incidence normale

$$F(00) = \exp(2\pi i \varphi_c) \sum_k f_k \exp 2\pi i \frac{2kZ}{\lambda}$$

Pour $\lambda = \frac{2z}{n}$ (n entier), nous trouvons des maxima indépendants de φ_c et du nombre de couches intervenant dans la diffraction.

On pourra associer ces maxima aux pics de Bragg comme nous l'avons fait (I.3.4) et le calcul d'un potentiel interne sera représentatif.

Dans le cas de la molybdénite, il y a deux types d'atomes différents et des distances variables entre les couches structurales.

Par exemple, en faisant intervenir les cinq premières couches structurales à partir de la surface, on pourra écrire :

$$\begin{aligned} F(00) = {} & f_{S_1} \exp 2\pi i (-ZA + \varphi_S) \\ & + f_{Mo_1} \exp 2\pi i (\varphi_{Mo}) \\ & + f_{S_2} \exp 2\pi i (ZA + \varphi_S) \\ & + f_{S_3} \exp 2\pi i (Z'A + \varphi_S) \\ & + f_{Mo_2} \exp 2\pi i (Z''A + \varphi_{Mo}) \end{aligned}$$

La position des maxima est dépendante d'une part des phases φ_i et d'autre part des amplitudes f_i choisies.

On ne peut plus faire de relation avec les pics de Bragg calculés pour un réseau tripériodique.

A priori, la recherche d'un potentiel interne ne peut avoir de signification comme dans le cas du graphite.

III.5.2 - Intensités des taches de diffraction (10) et (01), pour la molybdénite

Nous avons enregistré sous incidence normale les variations d'intensité des taches de diffraction (01) et (10) en fonction de la tension d'accélération des électrons (courbes p. 52). Les courbes sont reproductibles et la position des maxima expérimentaux est définie au volt près.

La surface étant présumée parfaite et les paramètres cristallins connus, nous avons essayé de retrouver par le calcul ces variations d'intensité caractérisant la symétrie ternaire.

a) Bases du calcul :

Le calcul est fait dans l'approximation cinématique de centres diffractants envisagés (III.4).

Seuls, les cinq premiers plans structuraux à partir de la surface seront pris en considération dans l'expression du facteur de structure.

On considère donc que le reste du cristal a un effet négligeable sur l'intensité des faisceaux diffractés.

Par suite, le facteur de structure

$$F(h, k) = \sum_i f_i \exp 2\pi i (hx_i + ky_i - A Z_i + \varphi_i)$$

comporte cinq termes. A est la seule variable envisagée

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{1 + \cos\theta}{\lambda} \\ \lambda &= d \sin\theta \\ \lambda &= \sqrt{\frac{150,4}{V}} \end{aligned}\right\} \longrightarrow \qquad A = \sqrt{\frac{V}{150,4}} + \sqrt{\frac{V}{150,4} - \frac{1}{d^2}}$$

x_i , y_i , z_i sont les coordonnées des atomes données par la détermination de structure aux rayons X (WYCKOFF). Les amplitudes des facteurs de diffusion atomique f_i sont évalués de façon à tenir compte du «shadowing»; on les estime négligeables au delà de la cinquième couche atomique structurale.

Leur variation avec la longueur d'onde incidente et avec l'angle de diffraction est monotone et a un effet négligeable sur la position des maxima et minima. Pour cette raison, nous n'avons pas tenu compte de cette variation et nous avons vérifié que les valeurs données à f_i et φ_i n'étaient pas critiques.

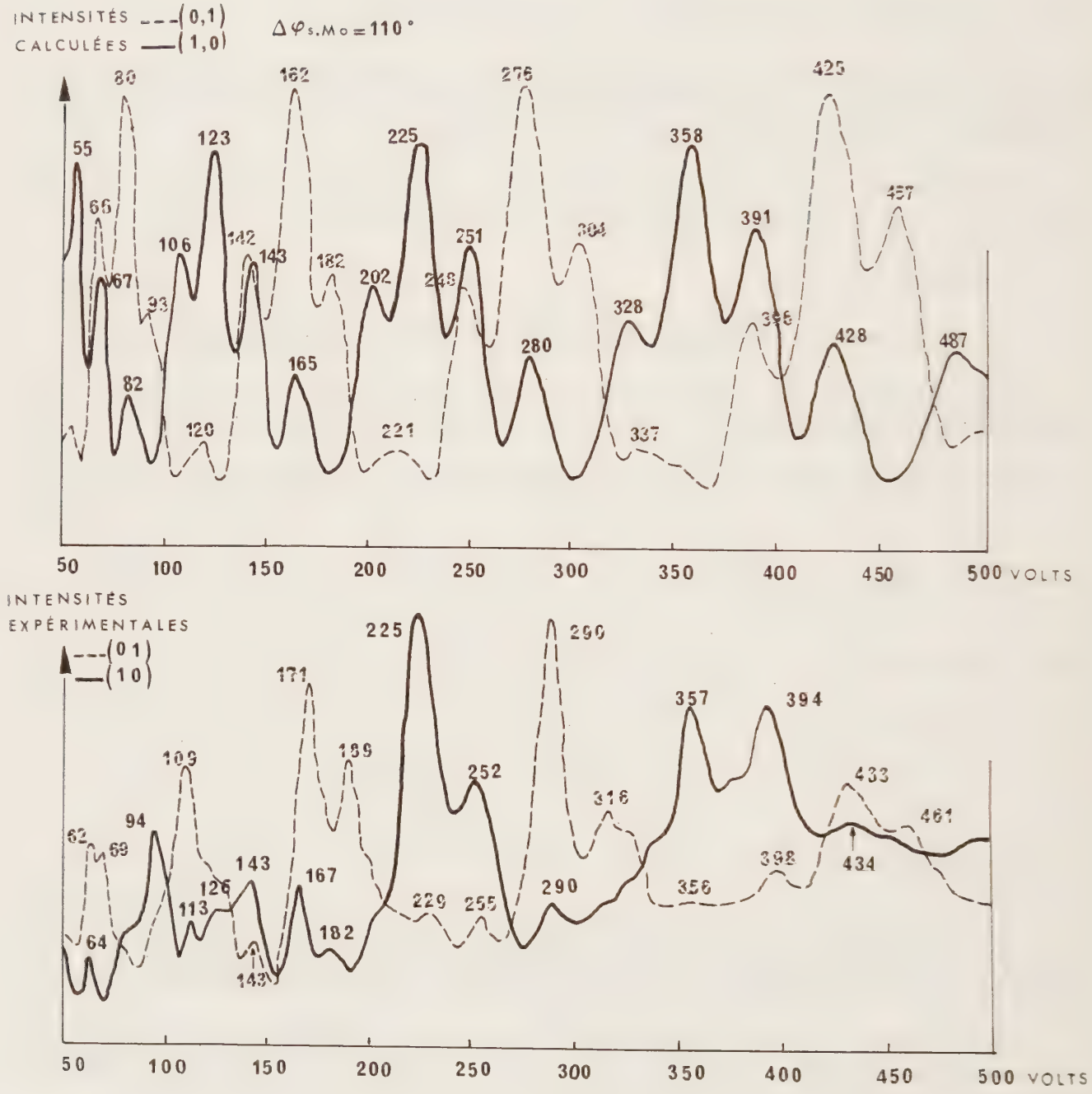
La phase φ_i introduite par un atome peut être évaluée à partir des valeurs représentées sur les courbes p. 52.

b) Mode de calcul :

L'intensité est calculée pour une tache (h k) à partir de l'expression de son facteur de structure :

$$F(h, k) = \sum_i f_i \exp 2\pi i (hx_i + ky_i - AZ_i + \varphi_i)$$

$$\longrightarrow I(h , k) = F(h , k) \; F^*(h , k)$$


INTENSITÉS CALCULÉES
(0,1)
(1,0)
Δφs.Mo = 110°
55
80
66
67
93
106
123
142
143
162
182
202
225
248
251
276
280
304
328
358
391
425
457
487
82
120
165
221
337
428
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500 VOLTS
INTENSITÉS EXPÉRIMENTALES
(01)
(10)
62
64
69
94
109
113
126
143
143
167
171
182
189
225
229
252
255
290
290
316
356
357
394
398
433
434
461
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500 VOLTS

Si l'on écrit $F(h,k) = F = \sum_i f_i \exp \psi_i$

on obtient $I = F F^* = \sum_i f_i^2 + 2 \sum_{i \neq j} f_i f_j (\cos \psi_i \cos \psi_j + \sin \psi_i \sin \psi_j)$

soit : $I = \sum_i f_i^2 + 2 \sum_{i \neq j} \cos (\psi_i - \psi_j)$

Nous calculerons le terme :

$$K = \frac{I - \sum f_i^2}{2} = \sum_{i \neq j} f_i f_j \cos (\psi_i - \psi_j)$$

Ce terme présente les mêmes variations que l'intensité I.

Il y aura donc à calculer $\frac{n(n-1)}{2}$ termes en cosinus lorsqu'on fera intervenir n atomes dans le facteur de structure.

Pour la molybdénite, nous avons estimé que nous pouvions ne considérer que cinq plans structuraux ; cette estimation paraît raisonnable en raison du fort pouvoir absorbant que présentent vraisemblablement ce cinquième plan constitué d'atomes de molybdène. Cinq atomes interviendront donc dans le calcul du facteur de structure, et il y aura dix termes en cosinus à additionner.

Le calcul a été réalisé en mettant ces dix termes sous la forme suivante :

$$K = \sum_{i=1}^{i=10} Fi \cos 2\pi \left[\left(\sqrt{\frac{V}{150}} + \sqrt{\frac{V}{150} - \frac{1}{d^2}} \right) Z_i + \chi_i \right]$$

Pour une tache de diffraction (h, k), les valeurs des F_i, Z_i et χ_i et de d sont fixées. La seule variable est V. On la fait varier avec un pas de 2 volts entre 30 et 500 volts. On obtient ainsi une série de valeurs permettant de tracer les courbes $K = f(V)$.

c) Expressions de F(10) et F(10) pour la molybdénite :

Expressions de F(10) et de F(10) pour la molybdénite dans un calcul faisant intervenir cinq couches structurales :

$$F(10 = f_1 \exp 2\pi i \left(\tfrac{1}{3} - ZA + \varphi_S\right) + f_2 \exp 2\pi i \left(\varphi_{Mo}\right) + f_3 \exp 2\pi i \left(\tfrac{1}{3} + ZA + \varphi_S\right) + f_4 \exp 2\pi i \left(Z'A + \varphi_s\right) + f_5 \exp 2\pi i \left(\tfrac{1}{3} + Z''A + \varphi_{Mo}\right)$$

$$F(01) = f_1 \exp 2\pi i \left(\tfrac{2}{3} - ZA + \varphi_S\right) + f_2 \exp 2\pi i \left(\varphi_{Mo}\right) + f_3 \exp 2\pi i \left(\tfrac{2}{3} + ZA + \varphi_S\right) + f_4 \exp 2\pi i \left(Z'A + \varphi_S\right) + f_5 \exp 2\pi i \left(\tfrac{2}{3} + Z''A + \varphi_{Mo}\right)$$

Il a été tenu compte de l'ombrage des atomes pour le choix des facteurs de diffusion successifs. On a pris les valeurs suivantes :

S_1	Mo_1	S_2	S_3	Mo_3
$f_1 = 8$	$f_2 = 14$	$f_3 = 3$	$f_4 = 1$	$f_5 = 4$

$Z = 1{,}488$ Å $\quad Z' = 4{,}666$ Å $\quad Z'' = 6{,}147$ Å $\quad$ d'après WYCKOFF.

Les phases n'interviennent dans le calcul des intensités que par leur différence (φ_S - φ_{Mo}), que nous prendrons égale à 110 degrés.

L'évaluation des facteurs de diffusion et des phases a été faite à partir de données rassemblées par LANDER et MORRISON (40).

d) Résultats :

L'examen des variations d'intensités calculées montre entre 150 et 500 volts des périodicités correspondant aux enregistrements expérimentaux.

Les grands massifs d'intensité sont décalés et leur position permet d'identifier les taches (10) et (01)

On peut remarquer que pour la tache (10), les pics expérimentaux principaux :

434, 394, 357 252, 225, 167, 143

sont en bon accord avec les pics calculés

428, 391, 358, 251, 225, 165, 143

alors que pour la tache (01), il existe un décalage allant toujours dans le même sens :

Exp. 461, 433, 398, 316, 290, 255, 189, 171.

Thé. 457, 425, 390, 304, 276, 248, 182, 162.

Différence 4 8 8 12 14 7 7 9

Cette différence entre les positions relatives des pics (10) et (01) reste indépendante dans une assez large mesure des valeurs choisies pour les f_i et pour φ_i.

Si l'on remarque que la direction (01) correspond à la direction des liaisons Mo → S pour le feuillet de surface, on peut envisager que la diffraction suivant cette direction se fait dans des zones de potentiel plus grand, correspondant à la direction de la liaison chimique, ce qui correspond au sens du décalage observé.

III.6 - CONCLUSION

Les accords constatés entre le calcul et les intensités expérimentales entre 150 et 500 volts semblent donc montrer que même dans une approximation grossière de centres diffractants, il est possible de retrouver des pics d'intensité caractéristiques d'une structure ayant des atomes de type différent. Le calcul effectué nous a permis par exemple de préciser la direction des liaisons Mo → S pour le feuillet de surface.

CONCLUSIONS GENERALES

Le graphite et la molybdénite sont des minéraux appartenant au même groupe spatial. Ils ont une structure feuilletée qui rend leur clivage facile. Les surfaces ainsi obtenues sont étudiées au moyen de la diffraction des électrons de faible énergie.

Nous avons pu obtenir tout d'abord des renseignements sur la topographie de ces surfaces : les pyrographites recuits sous pression sont formés de petits cristallites présentant un axe de fibre caractérisé par des diagrammes d'anneaux. C'est la première fois qu'un tel type de diagrammes a été observé au moyen des électrons lents. D'autre part, nous avons mis en évidence l'existence de macles sur des échantillons de graphite naturel. Nous avons enfin montré l'existence de plages sans gradins sur les faces (0001) de cristaux de graphite et de molybdénite.

L'étude des intensités des taches de diffraction nous a permis de déterminer un potentiel interne de 19 volts pour le pyrographite et le graphite. Nous avons cherché dans quelle mesure une approximation cinématique pouvait rendre compte des résultats expérimentaux. Dans le cas de la molybdénite, le calcul effectué dans cette approximation assez grossière montre quels sont les principaux éléments intervenant dans la diffraction des électrons lents. Il permet d'expliquer les principales variations d'intensité des réflexions (01) et (10) observées pour une plage sans gradins, en fonction de l'énergie des électrons.

Les effets dus à l'oxydation sur les faces (0001) de graphite ont pu être décelés en observant la variation de la symétrie des diagrammes de diffraction. On a pu ainsi établir qu'il n'y a pas formation de composé de surface, mais que l'oxydation enlève une à une les couches d'atomes de carbone d'une façon homogène sur les surfaces non perturbées du cristal.

Cette dernière partie du travail pourrait ouvrir la voie, par des considérations analogues, à l'étude d'autres réactions chimiques de surface sur monocristaux, dans le cas où, comme pour l'oxydation du graphite, le produit de ces réactions est volatil.

♦

BIBLIOGRAPHIE

1. S. GOLDSZTAUB, B. LANG - C.R., 257, (1963), 1908.
2. S. GOLDSZTAUB, B. LANG. - J. Micr. Fr., 3, (1964), 14.
3. C. PALACHE - Amer. Min., 26, (1941), 709.
4. J. RAPPENEAU, F. TROMBEL - «Les carbones» Tome II, Masson & Cie, Paris, (1965), 784-910.
5. L.C.F. BLACKMAN, A.R. UBBELHODE - Proc. Roy. Soc., A 266, (1962), 20.
6. R. GREMION, J. MAIRE - Revue des hautes températures et des réfractaires, 1, (1964), 216.
7. J. ESCARD, S. GOLDSZTAUB, G. DAVID - C.R. 262B, (1966), 966.
8. L.H. GERMER, S. GOLDSZTAUB, J. ESCARD, G. DAVID, J.P. DEVILLE - C.R., 262B, (1966) 1059.
9. B.K. VAINSHTEIN - Structure Analysis by Electron Diffraction. Pergamon (1964).
10. W.E. LASCHKAREV - Trans. Farad. Soc., 31, (1935), 1081.
11. C.J. DAVISSON, L.H. GERMER - Proc. Nat. Acad. Sci., N.Y., 14, (1928), 317.
12. J.W. MAY, L.H. GERMER - J. Chem. Phys., 44, (1966), 2895.
13. J.R. PLATT - Z. für Krist., 109, (1957), 226.
14. J.M. THOMAS, E.E.G. HUGHES - Carbon, 1, (1964), 209.
15. G.R. HENNIG - J. Chem. Phys., 40, (1964), 2877.
16. G.R. HENNIG - Carbon, 3, (1965), 107.
17. F.M. LANG, P. GILLES, P. MAGNIER, P. MAIRE - J. Chim. Phys., 63, (1966), 1084.
18. J.J. LANDER, J. MORRISON - J. Appl. Phys., 35, (1964), 3593.
19. G.R. HENNIG, M.A. KANTER - Reactivity of Solids. Elsevier (1961), 649.
20. G.R. HENNIG - Proc. 3rd Conf. on Carbon, Pergamon (1958), 265.
21. » Proc. 4th » » » (1960), 145
22. » Proc. 5th » » » 1, (1962), 143.
23. » J. Chim. Phys., 58, (1961), 12.
24. » Z. Elektrochem., 66, (1962), 629.
25. » Chemistry and Physics of Carbon, Tome II, (P.L. Walker Ed.)., Marcel Dekker, New-York, (1966), 1-49.
26. J.M. THOMAS, P.L. WALKER Jr., - Carbon, 2, (1965), 434.
27. J.M. THOMAS - Chemistry and Physics of Carbon, Tome I. (P.L. Walker Ed.)., Marcel Dekker, New-York, (1965), 121.
28. A.R. UBBELHODE. - J. Chim. Phys., 58, (1961), 11.
29. F.M. LANG, P. MAGNIER C. SELLA, J.J. TRILLAT - C.R., 254, (1962), 4114.
30. F.M. LANG, P. MAGNIER - C.R., 256, (1963), 2372.
31. F.M. LANG, P. MAGNIER, P. GILLES, R. POLLET, M. BRIE - Proc., 5th. Conf. on Carbon, Pergamon (1962).
32. P. GILLES, P. MAIRE, J. SEVENAT - J. Micr. Fr., 5, (1966), 11a.
33. » » » C.R., 262B, (1966), 411.
34. C. SELLA, J.J. TRILLAT - Coll. Int. C.N.R.S., nº 122, (1963).
35. J.J. TRILLAT, C. SELLA, M. MILOCHE - 5th. Int. Congr. Electr. Micr., (1962), 1.
36. C. SELLA, M, MILOCHE, J.J. TRILLAT - C.R., 255, (1962), 10.
37. Chemistry and Physics of Carbon (P.L. Walker Ed.)., Marcel Dekker, New-York, Tomes I et II (1965-1966).
38. G. DAVID, J. ESCARD, S. GOLDSZTAUD - C.R., 266C (1968), 1406.
39. » » » C.R., 265B (1967), 1449.
40. J.J. LANDER, J. MORRISON - J. Chem. Phys., 37, (1962), 729.
41. The theory of atomic collisions (MOTT et MASSEY) Oxford Univ. Press, (1965).

Manuscrit reçu le 13.5.69.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

'' Structures et propriétés des Carboxylates des métaux de transition ''

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 9 Juillet 1968

Le Président du Jury,
S. GOLDSZTAUB

Vu
et Permis d'imprimer :
Strasbourg, le 16 Juillet 1968

P. le Doyen,
l'Assesseur,
J. BRENET

Sonovision - Imprimerie
104, rue Castagnary - Paris-XV°
Dépôt légal n° 211 - 1969